DIE

GRUNDLAGEN, METHODEN UND ERGEBNISSE

DER

TEMPERATURMESSUNG

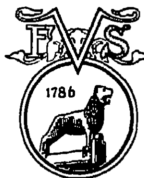
VON

DR. F. HENNING

PROFESSOR UND MITGLIED DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

MIT 41 ABBILDUNGEN



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1915

VORWORT.

Von allen quantitativen Messungen ist die Aufgabe, eine Temperatur zu bestimmen, die haufigste, da wir nur außerordentlich wenig Vorgange kennen, die nicht von der Temperatur abhangen.

Handelt es sich um Beobachtungen in der Nähe von Zimmertemperatur, so kann man schon mit billig käuflichen Thermometern eine Genauigkeit von einigen Zehntel Grad erreichen. Es ist aber auch leicht, in anderen Temperaturbereichen zu messen oder bei Zimmertemperatur hohere Genauigkeit zu erzielen, wenn man geeignete Thermometer in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg mit den dort vorhandenen hochst sorgfältig bestimmten Normalinstrumenten vergleichen läßt.

Die Praxis kann es also im wesentlichen nur interessieren, die speziellen Methoden der Temperaturmessung und die Handhabung der Thermometer kennen zu lernen. Diesem Wunsche ist in dem vorliegenden Buche in umfangreicher Weise Rechnung getragen, jedoch nur so weit, als es sich um Messungen handelt, die gleichzeitig wissenschaftliche Bedeutung haben.

Rein wissenschaftliche Fragen sind in diesem Buche überall in den Vordergrund gestellt

Die Wissenschaft kann sich aber nicht mit den Methoden der Temperaturmessung begnugen, sie muß vor allem die Grundlagen kennen lernen, auf denen diese Methoden stehen. Es mußten also gewisse theoretische Betrachtungen voraufgeschickt werden, die sich besonders auf die Gebiete der Thermodynamik und der Warmestrahlung beziehen.

Das Gasthermometer als die praktische Grundlage aller Temperaturmessung ist ausführlich behandelt; das gleiche gilt für die Reduktion der gasthermometrischen Angaben auf die thermo-

dynamische Skala. Von den Gebrauchsthermometern ist das Quecksilberthermometer verhältnismäßig kurz dargestellt, da es in der Gegenwart bei genauen Beobachtungen mehr und mehr durch das Platinwiderstandsthermometer verdrangt wird.

Das letzte Kapitel ist der Erzeugung hoher und tiefer Temperaturen, sowie der Bestimmung thermometrischer Fixpunkte gewidmet. Es enthalt ferner in kritischer Zusammenstellung die wesentlichsten Resultate der Temperaturmessung, die nicht allein vom Standpunkt der Wissenschaft, sondern auch vom Standpunkt der Technik von Bedeutung sind.

Es sind in allen Kapiteln nur die neueren Ergebnisse der Forschung zur Darstellung gebracht, historische Betrachtungen, sowie Hinweise auf veraltete Methoden und Instrumente sind, bis auf wenige Ausnahmen, vermieden.

Der Anhang enthalt einige Tabellen, die bei Temperaturmessungen verschiedener Art zu erheblicher Abkurzung der Rechnung dienen konnen.

Um eine Wiederholung von Zitaten und eine Storung des Textes durch Fußnoten zu vermeiden, sind die zitierten Abhandlungen in einem nach Autoren geordneten Literaturverzeichnis zusammengestellt.

Bereits im August 1914 war die Drucklegung des Buches beendet. Sein Erscheinen wurde jedoch infolge des Krieges hinausgeschoben. Anfangs war geplant, dem Buche einen Nachtrag zu geben, in dem die wahrend des Zeitraumes zwischen Drucklegung und Veroffentlichung des Buches erschienenen Arbeiten berucksichtigt werden sollten. Es wurde hiervon jedoch Abstand genommen, weil der Verfasser jetzt militarisch in Anspruch genommen ist und also die Ausgabe des Buches noch weiter hätte aufgeschoben werden mussen, ferner weil im Laufe des letzten Jahres, während dessen die wissenschaftliche Arbeit vielfach ruhte oder in andere Bahnen gelenkt wurde, keinerlei grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der Temperaturmessung bekannt geworden sind.

Doberitz, August 1915.

F. Henning.

INHALT.

Erstes Kapitel. **Einleitung.**

Zweites Kapitel. **Gasthermometrie.**

A. Das Gasthermometer konstanten Volumens.

B. Das Gasthermometer konstanten Druckes.

C. Reduktion der gasthermometrischen Angaben auf die thermodynamische Skala.

Drittes Kapitel. **Sekundäre Thermometer.**

A. Flüssigkeitsthermometer.

B. Widerstandsthermometer.

C. Thermoelemente.

D. Andere sekundäre Thermometer.

Viertes Kapitel **Temperatur und Strahlung des schwarzen Körpers.**

A. Die Grundlagen der Strahlungspyrometrie.

B. Temperaturmessung aus der Gesamtstrahlung.

C. Temperaturmessung aus der Teilstrahlung.

Fünftes Kapitel. **Temperatur nicht schwarzer Strahler.**

Sechstes Kapitel

Erzeugung konstanter Temperaturen und Fixpunkte.

Anhang. **Tabellen.**

Erstes Kapitel.

Einleitung.

---

§ 1. Definition der Temperatur.

Um zu einem zahlenmäßigen Ausdruck für die Temperatur zu gelangen, sind eine Anzahl willkürlicher Festsetzungen erforderlich. 1. Es ist eine Eigenschaft E (Länge, Volumen, elektrischer Widerstand usw.) irgend eines Körpers auszuwählen, die von der Temperatur t abhängig ist, so daß $E = f(t)$ gesetzt werden kann. 2. Muß man die Gestalt der Funktion $f(t)$ festsetzen. Man wählt sie möglichst einfach, etwa linear. Dann ist $f(t) = a + bt$, wobei a und b Größen sind, die nicht von der Temperatur abhängen. Gehören zu den Temperaturen t_0 und t_1 die Werte E_0 und E_1, so erhält man also

$$\frac{E - E_0}{E_1 - E_0} = \frac{t - t_0}{t_1 - t_0} \quad \text{oder} \quad t = t_0 + \frac{E - E_0}{E_1 - E_0}(t_1 - t_0).$$

Bezeichnet man den mittleren Temperaturkoeffizienten der Größe E zwischen den Temperaturen t_0 und t_1 mit

$$\lambda = \frac{E_1 - E_0}{E_0} \frac{1}{t_1 - t_0}, \quad \text{so ist} \quad t = t_0 + \frac{E}{\lambda E_0} - \frac{1}{\lambda}.$$

3. Den beiden Konstanten a und b entsprechend sind zwei Fundamentalpunkte t_0 und t_1 durch physikalische Merkmale, wie Zustandsänderung oder Druck eines gesättigten Dampfes, zu definieren. 4. Die Temperaturdifferenz beider Punkte (Fundamentalabstand) und die Temperatur des einen von ihnen sind durch Zahlen festzulegen.

Die Festsetzungen 1, 3, 4 sind vielfachen Schwankungen unterworfen gewesen. Näheres darüber siehe bei Mach [1]): Prinzipien der Wärmelehre

Für die moderne Thermometrie sind die wichtigsten Fälle, daß E den Druck p eines Gases von konstanter Dichte, oder das spezifische Volumen v eines Gases konstanten Druckes bedeutet. Gleichzeitig

werden die beiden Fundamentalpunkte durch den Schmelzpunkt des Eises und den Siedepunkt des Wassers unter einem Druck von 760 mm Hg definiert und $t_0 = 0$ und $t_1 - t_0 = 100$ gesetzt. Dann erhält man für den Fall konstanter Dichte bzw. konstanten Druckes

$$t_v = \frac{p}{\beta_0^{100} p_0} - \frac{1}{\beta_0^{100}} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

$$t_p = \frac{v}{\alpha_0^{100} v_0} - \frac{1}{\alpha_0^{100}} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Die Größen α_0^{100} und β_0^{100} sind der mittlere Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient des Gases zwischen 0 und 100°.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus ist die Einfuhrung der Skala eines idealen Gases anzustreben, deren Verwirklichung man sich beliebig annahern kann, wenn man ein schwer kondensierbares Gas unter hinreichend kleinen Druck bringt. Bei einem solchen Gase, das durch strenge Gultigkeit des Mariotteschen Gesetzes ($p \cdot v = konst.$ für $t = konst.$) ausgezeichnet ist, wird durch Definition der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_0^t = \alpha_0^{100} = \gamma$ gesetzt. Fur den Spannungskoeffizienten ergibt sich dann derselbe konstante Wert $\beta_0^t = \beta_0^{100} = \gamma$.

Will man Temperaturen mit negativem Vorzeichen vermeiden, so gibt man dem Eispunkt nicht den Zahlenwert 0, sondern $\frac{1}{\gamma}$, das ist nahe 273,1°. Die in dieser Skala gemessenen sogenannten absoluten Temperaturen werden mit $T = t + \frac{1}{\gamma}$ bezeichnet Für ein ideales Gas ist dann, je nachdem es sich um ein Thermometer konstanten Volumens oder konstanten Druckes handelt, $T = \frac{p}{\gamma p_0}$ oder $T = \frac{v}{\gamma v_0}$. Beide Formeln folgen direkt aus der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pv = RT, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

die gleichzeitig der Ausdruck für die Gultigkeit des Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes ist. R heißt Gaskonstante.

§ 2. Geschichtliches.

Das älteste Instrument zur Temperaturmessung ist das Luftthermometer. Diese zunächst uberraschende Tatsache findet darin ihre Erklarung, daß die Gase vor allen anderen Stoffen Eigenschaften besitzen, die sich sehr stark mit der Temperatur ändern und darum leicht mit einfachen Mitteln messend verfolgt werden

können. Das erste Thermometer mit einigermaßen reproduzierbaren Angaben hat um 1700 Amontons hergestellt. Es war dies im wesentlichen ein Luftthermometer konstanten Volumens.

Die Flüssigkeitsthermometer sind leichter zu handhaben und durch den Kunstgriff, daß man die Ausdehnung der Flüssigkeitsmasse durch Ansteigen des Meniskus in einer Kapillare verfolgt, ebenfalls recht empfindlich. Fahrenheit stellte Anfang des 18. Jahrhunderts die ersten vergleichbaren Weingeist- und Quecksilberthermometer her. Er nannte die Temperatur des schmelzenden Eises + 32°, diejenige des Blutes 96°. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz von 180° zwischen dem Eis- und Siedepunkt des Wassers. Réaumur teilte (1730) den Abstand zwischen beiden Fixpunkten in 80, Celsius (1742) in 100 gleiche Teile. In beiden Skalen führt der Eispunkt die Bezeichnung 0° [Literatur: Mach[1]), K. Meyer[1])]

Gay-Lussac und Charles gelangten zu dem Resultat, daß die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten verschiedener Gase und Dämpfe übereinstimmen. Magnus und Regnault wurden nach erheblicher Verfeinerung der Meßmethoden zu abweichenden Ergebnissen geführt. Sie fanden bei allen untersuchten Gasen verschiedene Ausdehnungskoeffizienten. Regnault stellte deren Abhängigkeit vom Druck p fest. Ähnlich ergab sich, daß der Spannungskoeffizient β von dem spezifischen Volumen v des Gases abhängt, und daß α und β selbst unter gleichen Umständen für dasselbe Gas verschiedene Werte besitzen. Nach Kenntnis dieser Tatsachen müssen Zweifel aufsteigen, ob verschiedene Gasthermometer zu übereinstimmenden Werten für die Temperatur führen. Bis zu 320° konnte Regnault keine Abweichungen in den Thermometern konstanter Dichte beobachten, gleichgültig ob er sie mit Wasserstoff, Luft oder Kohlensäure füllte, wenn er nur jedesmal den an dem betreffenden Gase ermittelten Koeffizienten β_0^{100} zur Berechnung verwendete. Für schweflige Säure als thermometrische Substanz war das Ergebnis ein anderes. Der Spannungskoeffizient dieses Dampfes zeigte im Vergleich mit Luft eine deutliche Abnahme mit zunehmender Temperatur. Daraus folgt, daß ein mit schwefliger Säure gefülltes Gasthermometer von den Angaben des Luftthermometers abweichen muß. Regnault erkannte gleichzeitig, daß diese Abweichungen vom Gay-Lussacschen Gesetz um so kleiner werden, je geringer der Druck des Gases ist, und daß im Zustande äußerster Verdünnung sowohl das Gay-Lussacsche als auch das Boylesche Gesetz strenge Gültigkeit besitzen. Hieraus folgt, daß in diesem idealen Grenzfall alle Gase zu übereinstimmenden Temperaturskalen führen müssen.

§ 3. Internationale Temperaturskala.

Dies Ergebnis ist um so wichtiger, als das Regnaultsche Resultat von der Übereinstimmung der mit den sogenannten permanenten Gasen gefüllten Thermometer konstanten Volumens sich mit zunehmender Genauigkeit der Meßmethoden nicht bestätigt hat.

Eine Abnahme des Spannungskoeffizienten mit wachsender Temperatur, die Regnault bei 1 Atm. für schweflige Säure nachgewiesen hat, wurde im Jahre 1876 von Andrews auch für Kohlensäure gefunden, allerdings bei Drucken zwischen 20 und 30 Atm., und Amagat folgerte aus seinen bis zu 3000 Atm. ausgedehnten Versuchen das nämliche Resultat für Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Es war zu erwarten, daß sich bei kleinen Drucken, wie sie bei Gasthermometern in Frage kommen, qualitativ die gleichen Erscheinungen zeigen, und daß also bei genügender Schärfe der Beobachtung auch eine Abweichung der verschiedenen Gasskalen sich nachweisen lassen mußte.

In der Tat gelang es Chappuis im Jahre 1887, durch direkte Vergleichung festzustellen, daß innerhalb des Fundamentalabstandes das Wasserstoffthermometer stets eine höhere Temperatur anzeigte, als die übrigen untersuchten Gasthermometer. Die mit Wasserstoff gefüllten Thermometer konstanten Druckes und konstanten Volumens unterschieden sich nicht merklich.

Viele andere Beobachter sind zu ähnlichen Resultaten gelangt (Zahlenangaben § 22). Diese können ganz allgemein dahin zusammengefaßt werden, daß außerhalb des Fundamentalabstandes die Temperatur um so höher und innerhalb des Fundamentalabstandes um so tiefer gemessen wird, je schwerer das Gas zu kondensieren ist.

Bei dieser Mannigfaltigkeit in den Angaben verschiedener Gasthermometer ist es notwendig, eine Entscheidung zu treffen, die die Einheitlichkeit der Temperaturmessung gewährleistet. Auf Grund der Chappuisschen Arbeiten hat das Comité international des Poids et Mesures in seiner Sitzung vom 15. Oktober 1887, d. h. zu einer Zeit, als man noch weit davon entfernt war, die Skala des idealen Gases verwirklichen zu können, beschlossen, für den internationalen Dienst der Maß- und Gewichtskommission in Breteuil die hundertteilige Skala des Wasserstoffthermometers konstanten Volumens mit einem Anfangsdruck von 1 m Quecksilber zugrunde zu legen. Als Null- und Hundertpunkt werden die Temperaturen des schmelzenden Eises und des unter normalem Druck siedenden Wassers angenommen

Der normale Druck wird durch eine Quecksilbersäule von 0° und 760 mm Höhe bei einer Schwere von 980,665 cm/sek² dargestellt.

Mit diesem Wasserstoffthermometer hat Chappuis zwischen 0 und 100° vier Quecksilberthermometer verglichen, deren korrigierte Angaben nunmehr die internationale Wasserstoffskala repräsentieren.

Weitere Quecksilberthermometer sind durch Vergleich mit jenen vier Hauptinstrumenten häufig geeicht worden, und die internationale Skala hat über das internationale Bureau hinaus beträchtliche Verbreitung erlangt. In der Tat kann man innerhalb des Fundamentalabstandes dem Wasserstoff vor anderen Gasen, wie Stickstoff und Luft, in gewissem Sinne den Vorzug geben. Für Temperaturen, die einige 100° höher liegen, ist aber die Verwirklichung der Wasserstoffskala schon recht schwierig, wenn nicht unmöglich, denn bei höherer Temperatur diffundiert dieses Gas leicht durch Metallgefäße und Quarzglas und erregt wegen seiner stark reduzierenden Wirkung in Gegenwart von Oxyden (wie beim Porzellan und Glas) stets den Verdacht einer Wasserdampferzeugung, wenngleich es auch im Jenaer Glas 59^{III} noch bis 450° anwendbar bleibt. Bei den tiefsten von Kamerlingh Onnes mit flüssigem Helium erzeugten Temperaturen versagt der Wasserstoff vollständig, da sein Sättigungsdruck hier auf sehr kleine Werte sinkt. Wollte man bei dem Normalthermometer den Wasserstoff durch Helium ersetzen, so würden die Grenzen der Anwendbarkeit im Gebiete dieser Temperatur zwar etwas erweitert, qualitativ bleiben aber die Schwierigkeiten die gleichen, denn bei den tiefsten Temperaturen rückt auch das Helium seiner Kondensationsgrenze nahe, selbst wenn man seinen Anfangsdruck so weit reduziert, als es die Genauigkeit der Messung zuläßt.

Die einzig rationelle Temperaturskala, von der zu hoffen steht, daß sie bald international eingeführt werden wird, ist diejenige eines idealen Gases Zu ihrer Verwirklichung gibt es zwei Wege. Der eine ist bereits angedeutet und besteht darin, daß man ein Gasthermometer bei verschiedenen Anfangsdrucken (bzw. verschiedenen Anfangsdichten) beobachtet und seine Angaben auf den Grenzfall unendlich kleinen Druckes (bzw. unendlich kleiner Dichte) extrapoliert.

Der zweite Weg, den Lord Kelvin in bahnbrechender Weise zuerst gegangen ist, macht sich die Resultate der Thermodynamik zunutze, die durch rein theoretische Betrachtungen gewisse leicht beobachtbare physikalische Erscheinungen (wie etwa die Temperaturänderung eines Gases, das ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung durch eine Drosselstelle strömt) mit der Temperaturskala eines

idealen Gases in Beziehung setzt. Die auf diesem Wege gewonnene Temperatur nennt man auch die thermodynamische. Die Abweichung der gasthermometrischen Angaben von der thermodynamischen Skala wurde zuerst von Joule und Thomson, und zwar im Jahre 1852, ermittelt.

§ 4. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik nebst einigen Folgerungen.

Der erste Hauptsatz der Warmetheorie laßt sich dahin aussprechen, daß die Energieerhöhung du der Masseneinheit eines Systems gleich der ihm zugeführten Warme dq vermindert um die gleichzeitig von der Masseneinheit geleistete Arbeit dA ist.

$$du = dq - dA \qquad (4)$$

Besteht die Arbeit lediglich darin, daß sich das Volumen der Masseneinheit gegen den äußeren Druck p um den Betrag dv ändert, so ist $dA = p\,dv$ und also

$$du = dq - p\,dv \qquad (4\,a)$$

Für differentiale Vorgänge darf man den außeren Druck gleich dem Druck p des betrachteten Korpers setzen. Im Falle einer Integration uber das Volumen ist dasselbe nur erlaubt, wenn der Prozeß so langsam erfolgt, daß fortdauernd ein vollstandiger Druckausgleich eintritt. Der Energieinhalt u eines Korpers hangt stets von seiner Temperatur ab (kinetische Energie), außerdem im allgemeinen noch von seinem spezifischen Volumen (potentielle Energie), oder, wenn man die Zustandsgleichung zu Hilfe nimmt, vom äußeren Druck. Es läßt sich für ein homogenes System stets

$$u = f_1(p, T) = f_2(v, T) \qquad (5)$$

setzen.

Die spezifischen Wärmen konstanten Druckes und Volumens sind durch die Gleichungen

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v$$

definiert. Aus Gleichung (4a) folgt also bei partieller Differentiation und Division durch dT

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad (6)$$

und

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v \qquad (6\,a)$$

Sehr einfache Verhältnisse treten für den Fall eines idealen Gases ein, dessen Energie im Gegensatz zu den wirklichen Gasen nur von der Temperatur abhängt. Vom atomistischen Standpunkte stellt man sich vor, daß die Moleküle eines idealen Gases keine Anziehungskräfte aufeinander ausüben, und daß also lediglich durch Abstandsänderungen der Moleküle voneinander keine Energieumsetzungen stattfinden. Während für ein wirkliches Gas

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv,$$

so ist für ein ideales mit Beachtung von Gleichung (6a)

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = c_v dT \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Da u unabhängig von v ist, so folgt hieraus auch das gleiche für c_v. Wird mit einem idealen Gase ein adiabatischer Prozeß ($dq = 0$) ausgeführt, so ist nach Gleichung (4a) und (7)

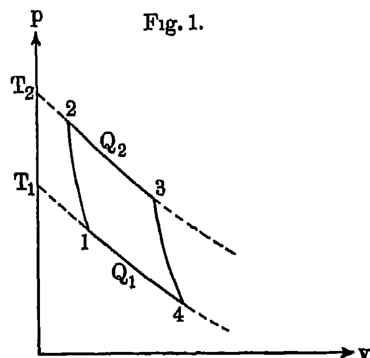
$$-p dv = c_v dT \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

Setzt man für p den aus der Zustandsgleichung (3) folgenden Ausdruck ein, so erhält man nach Integration zwischen den Grenzen T_1 und T_2 zu denen die Volumina v_1 und v_2 oder v_4 und v_3 gehören mögen

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v dT}{RT} = -\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = ln\frac{v_1}{v_2} = ln\frac{v_4}{v_3} \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

§ 5. Der Carnotsche Kreisprozeß.

Ein beliebiger Körper von der Temperatur T_1 und dem Volumen v_1 (Punkt 1 der Fig. 1) werde adiabatisch bis zum Volumen v_2 (Punkt 2) komprimiert Dabei erwärmt er sich auf die Temperatur T_2. Nun werde er mit einem Wärmebehälter sehr großer Kapazität und der Temperatur T_2 verbunden und isotherm unter Aufnahme der Wärmemenge Q_2 bis zum Volumen v_3 ausgedehnt, sodann werde die Ausdehnung von hier ab bis zum Volumen v_4 auf adiabatischem Wege fortgesetzt, so daß der Körper wieder die Ausgangstemperatur T_1 erreicht. Endlich möge der Kreis durch isotherme Kompression des Körpers bis zum Volumen v_1 geschlossen werden, wobei die Wärmemenge Q_1 an einen zweiten



Wärmebehälter sehr großer Kapazität und der Temperatur T_1 abgegeben wird. Der Körper befindet sich zum Schluß in dem gleichen Zustande wie zu Anfang; inzwischen hat er ein gewisses Quantum Wärme aufgenommen und abgegeben und entsprechend der Differenz dieser Wärmemengen ein gewisses Maß von Arbeit geleistet

Carnot stellt die Forderung, daß diese Arbeit den größtmöglichen Wert annehmen soll. Um dies zu erreichen, darf an keiner Stelle irgend welche Energie verloren gehen. Dazu ist erforderlich, daß alle Volumenänderungen und Wärmeübergänge äußerst langsam erfolgen. Steht z. B. ein Gas vom Volumen v unter dem Druck p, so kann es bei sehr langsamer Verminderung des Druckes bis zum Betrage p_1, womit eine sehr langsame Vermehrung des Volumens bis zum Betrage v_1 verbunden ist, die Arbeit $A = \int_v^{v_1} p\,dv$ leisten; läßt man den äußeren Druck aber plötzlich auf p_1 sinken, so ist die geleistete Arbeit nur $A' = p_1 \int_v^{v_1} dv$, wobei $A' < A$ ist.

Der plötzliche Wärmeübergang zwischen zwei Körpern ist nur möglich, wenn Temperaturdifferenzen vorhanden sind. Diese streben sich durch Wärmeleitung auszugleichen, wodurch keine nutzbare Arbeit zustande kommt. Der Carnotsche Prozeß muß also in allen seinen Teilen durch eine Kette aneinander gereihter Gleichgewichtszustände fortschreiten. Er muß demnach zwischen seinen Endpunkten ebensogut in der einen wie in der anderen Richtung ablaufen können, d. h. also reversibel sein. Wird beim Umlauf in der einen Richtung die Wärmemenge $Q_2 - Q_1$ in die Arbeit A verwandelt, so wird beim Umlauf in der entgegengesetzten Richtung die Arbeit A, welche anderweitig geleistet werden muß, von dem Körper in die Wärmemenge $Q_2 - Q_1$ umgesetzt.

Ideales Gas. Die Arbeit A des Carnotschen Prozesses läßt sich am einfachsten für ein ideales Gas berechnen. Sie ist, da der äußere Druck stets gleich dem Gasdruck p ist,

$$A = \int_{v_1 T_1}^{v_2 T_2} p\,dv + \int_{v_2 T_2}^{v_3 T_2} p\,dv + \int_{v_3 T_2}^{v_4 T_1} p\,dv + \int_{v_4 T_1}^{v_1 T_1} p\,dv.$$

Für ein ideales Gas ist nach Gleichung (3) $p = \frac{RT}{v}$. Das erste und dritte Integral entspricht einer adiabatischen Änderung; wendet man auf diese Glieder Gleichung (8) an, und berücksichtigt man, daß

c_v unabhängig vom spezifischen Volumen ist, so sieht man, daß beide Integrale sich aufheben. Es bleibt

$$A = RT_2 ln \frac{v_3}{v_2} - RT_1 ln \frac{v_4}{v_1}.$$

Da der Übergang vom Volumen v_1 zu v_2 ebenso wie von v_3 zu v_4 zwischen den gleichen Temperaturen T_1 und T_2 auf adiabatischem Wege erfolgt, so ist nach Gleichung (9)

$$ln \frac{v_1}{v_2} = ln \frac{v_4}{v_3} \quad \text{oder} \quad ln \frac{v_3}{v_2} = ln \frac{v_4}{v_1},$$

also

$$A = R(T_2 - T_1) ln \frac{v_3}{v_2} = R(T_2 - T_1) ln \frac{v_4}{v_1}.$$

Nun ist nach dem ersten Hauptsatz $A = Q_2 - Q_1$, und da, wie leicht zu erkennen, $RT_2 ln \frac{v_3}{v_2}$ und $RT_1 ln \frac{v_4}{v_1}$ einzeln gleich Q_2 und Q_1 sind, so folgt

$$A = Q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2} = Q_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad \ldots \quad (10)$$

oder

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \,. \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

Beliebiger Körper Für die Berechnung der maximalen Arbeit A bei einem beliebigen Körper schicken wir folgenden durch die Erfahrungen begründeten Satz von der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art vorauf, der als der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik angesehen werden kann: Es ist auf keine Weise möglich, etwa mit Hilfe einer periodisch wirkenden Maschine fortdauernd dadurch Arbeit zu gewinnen, daß einem Wärmereservoir unter Abkühlung Wärme entzogen wird, während der Zustand aller anderen Körper völlig unverändert bleibt.

Mit Hilfe dieses Satzes läßt sich beweisen, daß die Arbeitsleistung in einem Carnotschen Kreisprozeß unabhängig von der arbeitenden Substanz ist. Würde dies nämlich nicht der Fall sein, so könnte man mit zwei verschiedenen Körpern K' und K'' (wie oben mit dem idealen Gase) zwischen den beiden Temperaturen T_1 und T_2 abwechselnd adiabatische und isothermische Volumenänderungen vornehmen und müßte zu verschiedenen Werten der Arbeit A' und A'' (wobei $A' > A''$ sein möge) gelangen, selbst wenn man voraussetzt, daß in beiden Fällen das aufgenommene Wärmequantum Q_2 dasselbe sei. Unter Wahrung des ersten Hauptsatzes würde dann nur folgen, daß die abgegebenen Wärmequanten

ıd Q_1'' verschieden seien, und zwar $Q_1' < Q_1''$. Da der Carnot-Prozeß vollstandig reversibel gedacht wird, so kann man ihn lem Korper K', zu dem die Arbeit A' gehort, im Sinne eines tsgewinnes, mit K'' im Sinne eines Arbeitsverlustes durchfuhren Schluß befinden sich dann K' sowie K'' im gleichen Zustande u Anfang. Die einzige Veranderung besteht in einem Arbeits-n vom Betrage $A' - A''$ und in einem Warmeverlust vom Be-$Q_1'' - Q_1'$, den das Reservoir der Temperatur T_1 erlitten hat. Resultat widerspricht dem an die Spitze dieser Betrachtung lten Satze. Also ist zu folgern, daß beim Durchlaufen des otschen Kreisprozesses sich kein Korper vom anderen hinsicht-er Arbeitsleistung unterscheidet, und daß die für das ideale Gas erten Gleichungen (10) und (11) allgemeine Gultigkeit besitzen.

§ 6. Die Entropie.

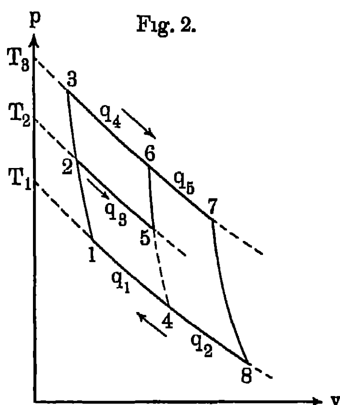
)iese Gleichungen geben die Moglichkeit an die Hand, eine əraturskala aufzustellen, welche ganz unabhangig von irgend ən speziellen Eigenschaften eines Korpers ist. Es wird nur die ng gewisser Energiemengen erfordert. Beobachtet man z. B das ltnis der Wärmemengen Q_2 und $- Q_1$, welche beim Carnotschen ß aus den beiden Warmebehältern entnommen werden, so kennt gleichzeitig das Verhältnis der absoluten Temperaturen dieser ebehälter. Bleibt der eine Behälter ständig auf der Tempe-T_e des schmelzenden Eises, während der andere zunachst auf mperatur T_s des siedenden Wassers, sodann bei einem zweiten :h auf die unbekannte Temperatur T gebracht wird, so kann $\frac{T_s}{T_e}$ und $\frac{T}{T_e}$ ermitteln und ist also, da $T_s - T_e = 100^0$ ist, in ıge, T_e sowohl wie T in der thermodynamischen Skala auszu-ın.

ı ist wohl zu beachten, daß sich diese Skala auf keine Weise ərjenigen eines idealen Gases unterscheidet, da die Zustands-ıng (3) des letzteren die Grundlage für die Ableitung der ungen (10) und (11) bildete.

ər Carnotsche Prozeß ist nun allerdings praktisch nicht mit solchen Genauigkeit zu verwirklichen, daß er direkt zur Be-ıng der Temperaturskala verwendbar wäre. Ein vollig rever-Prozeß, wie er vorausgesetzt wurde, ist in der Natur nicht h, sondern nur mit gewisser Annaherung erreichbar. Wohl elingt es, aus dem Carnotschen Prozeß gewisse Folgerungen

zu ziehen, welche eine strenge Bestimmung der thermodynamischen Skala erlauben Zu dem Zwecke ist der Begriff der Entropie einzuführen.

Gleichung (11) besitzt eine sehr allgemeine Gültigkeit, wenn man sie in der Form $\Sigma \frac{Q}{T} = 0$ schreibt, wobei sich die Summe über alle Quotienten der vom arbeitenden Körper aufgenommenen Wärmemengen durch die gleichzeitig vorhandenen Temperaturen T erstreckt. Diese Summe ist gänzlich unabhängig vom speziellen Verlauf des Kreisprozesses, wenn er nur in allen seinen Teilen reversibel erfolgt Nimmt man mit dem Körper nur isotherme und adiabatische Volumenänderungen vor, so ist es gleichgültig, ob man ihn (siehe Fig. 2) über die Punkte 1, 2, 5, 6, 7, 8, 1 oder über 1, 3, 7, 8, 1 führt, stets ist $\Sigma \frac{Q}{T} = 0$. Im zweiten



Falle handelt es sich um einen einfachen Carnotschen Prozeß, also ist nach Gleichung (11)

$$\frac{q_1 + q_2}{T_1} + \frac{q_4 + q_5}{T_3} = 0,$$

wenn man mit q_1 bis q_5 die während der einzelnen isothermen Vorgänge aufgenommenen Wärmequanten bezeichnet. Die Wärmequanten mögen positiv gezählt werden, wenn der Umlauf im Sinne der Pfeile erfolgt Einem einfachen Carnotschen Prozeß würde auch der Umlauf längs 2, 3, 6, 5, 2 entsprechen, woraus sich $\frac{q_4}{T_3} - \frac{q_3}{T_2} = 0$ ergibt. Eliminiert man aus beiden Gleichungen q_4, so folgt, dem oben an erster Stelle genannten Umlauf entsprechend,

$$\frac{q_3}{T_2} + \frac{q_5}{T_3} + \frac{q_2 + q_1}{T_1} = 0.$$

Eine beliebige Zustandsänderung kann man sich aus vielen differentialen, adiabatischen und isothermen Prozessen zusammengesetzt denken. Dann geht die Summe in das geschlossene Integral $\int \frac{q}{T} = 0$ über, das vom Integrationsweg vollständig unabhängig ist. Wegen

der Umkehrbarkeit des Prozesses kann man Gleichung (4a) anwenden und erhält also

$$\int \frac{du + p\,dv}{T} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

Daraus folgt: Denkt man sich mit einem Körper zwischen zwei seiner Gleichgewichtszustände 1 und 2 einen reversiblen Prozeß ausgeführt, so ist das von 1 bis 2 erstreckte Integral

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{du + p\,dv}{T} \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

unabhängig vom Integrationsweg. Nennt man nämlich das Resultat, das sich auf zwei verschiedenen Wegen A und B ergibt, Δs_A und Δs_B, und geht man auf dem Wege A von 1 nach 2, sodann auf dem Wege B von 2 nach 1, so ist nach Gleichung (12)

$$\Delta s_A - \Delta s_B = 0, \quad \text{also} \quad \Delta s_A = \Delta s_B.$$

Δs heißt die Entropieänderung des betrachteten Körpers oder der betrachteten Gruppe von Körpern, wenn sie vom Zustand 1 zum Zustand 2 übergehen. Die Entropieänderung wird also durch einen reversiblen Vorgang gemessen. Auf welchem Wege und ob durch einen reversiblen oder irreversiblen Vorgang die Körper in Wirklichkeit vom Zustand 1 zum Zustand 2 gelangt sind, ist dabei völlig gleichgültig.

Die Zustände 1 und 2 sind, solange es sich um einen homogenen Körper handelt, durch zwei der Größen Druck, Volumen, Temperatur charakterisiert. Setzt man also

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_0^2 \frac{du + p\,dv}{T} - \int_0^1 \frac{du + p\,dv}{T},$$

so ersieht man, daß die Entropie s, abgesehen von einer additiven Konstante (die durch den Anfangszustand 0 gegeben ist), lediglich durch den augenblicklichen Zustand des Körpers bestimmt ist. Man kann also die Entropie s ebenso wie den Energieinhalt u eines einheitlichen Körpers als eine Funktion von T und p oder T und v darstellen:

$$s = \varphi_1(p, T) = \varphi_2(v, T) \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

Für eine differentiale Zustandsänderung ist die Änderung der Entropie

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Nach einem Satze, der leicht bewiesen werden kann, ist die Entropie eines Systems von Körpern gleich der Summe der Entropien

der einzelnen Körper. Dies vorausgeschickt, möge die Entropie für den Fall abgeleitet werden, daß ein Körper K_1 der Temperatur T_1 ein gewisses Wärmequantum Q an einen Körper K_2 der Temperatur T_2 abgibt, ohne daß Volumenänderungen auftreten. Nach Gleichung (4a) ist dann die Energieänderung gleich dem Wärmequantum. Nimmt man dasselbe klein an im Vergleich zur Wärmekapazität der Körper, so kann T_1 und T_2 als konstant betrachtet werden. Nach Gleichung (13) ändert K_1 seine Entropie um $-\frac{Q}{T_1}$ und K_2 entsprechend um $+\frac{Q}{T_2}$. Die Entropieänderung des ganzen Systems ist $+Q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$, eine Größe, die im allgemeinen positiv ist, denn die Wärme kann, vorausgesetzt, daß keine anderen Körper bei dem Vorgang beteiligt sind, nur von K_1 nach K_2 fließen, wenn $T_1 > T_2$ ist. Nur im Grenzfalle, wenn es sich um einen Vorgang handelt, der unendlich langsam erfolgt, durch lauter Gleichgewichtszustände schreitet und also reversibel ist, ist $T_1 = T_2$, und also die Entropievermehrung des ganzen Systems 0.

Bei allen Vorgängen der Wärmeübertragung muß also die Gesamtentropie zunehmen. Verhindert man den Wärmeaustausch durch eine adiabatische Hülle, so ist mit jeder Zustandsänderung eine Volumenänderung verbunden. Nur wenn dieselbe sehr langsam erfolgt, ist die geleistete Arbeit und also die Energieänderung durch $\int p\,dv$ darstellbar. In allen anderen Fällen ist die Zunahme der Energie $\int du$ größer als $-\int p\,dv$, und die Abnahme der Energie $-\int du$ kleiner als $\int p\,dv$, so daß, vom idealen Grenzfalle abgesehen, nach Gleichung (15) die Entropieänderung auch hier stets positiv ist. Dies Resultat ist allgemein gültig, wenn man nur stets alle Körper berücksichtigt, die bei dem betreffenden Vorgang überhaupt Energie- und Volumenänderungen erleiden.

Die Entropie s eines in sich abgeschlossenen Systems wächst bei jeder praktisch durchführbaren Veränderung desselben. Ruhe oder ein Gleichgewichtszustand tritt ein, wenn die Entropie ein absolutes oder relatives Maximum erreicht. Dann ist

$$ds = 0 \quad \ldots \ldots \quad (16)$$

Dies Resultat ist wichtig für den Fall, daß es sich um ein System von mehreren Körpern oder verschiedenen Phasen handelt, so daß Gleichung (14) keine Anwendung findet

§ 7. Temperaturmessung mit Hilfe der Thermodynamik.

a) Der Joule-Thomson-Effekt.

Zu einer Folgerung der Thermodynamik, die eine Methode zur Temperaturmessung liefert, gelangt man mit Hilfe von Gleichung (15), indem man nach Gleichung (14) und (5) die Entropie s sowohl wie die Energie u als Funktion von T und v ansieht. Es ist dann

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v d\,T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T d\,v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v d\,T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] d\,v,$$

woraus sich die beiden Gleichungen

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]$$

ergeben. Differentiiert man die erste derselben partiell nach v, die zweite partiell nach T, so erhalt man nach Gleichsetzung der linken Seiten und Kürzung:

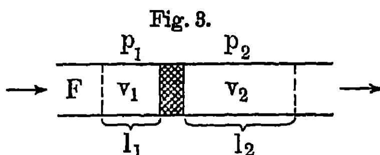
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T^2 \frac{d}{d\,T}\left(\frac{p}{T}\right)_v \quad . \; . \quad . \; (17)$$

Betrachtet man T und p an Stelle von T und v als unabhangig Veränderliche, so liefert eine ganz analoge Entwickelung die Gleichung

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad . \; . \quad . \; (18)$$

Die Gleichungen (17) und (18) lassen sich durch Anwendung auf den Joule-Thomson- und den Joule-Effekt zur Bestimmung der thermodynamischen Temperatur T nutzbar machen. Der Joule-Thomson-Effekt besteht in der Temperaturanderung, die ein Gas erleidet, wenn es, gegen äußere Wärmeverluste geschutzt, durch einen porosen Pfropfen strömt und dadurch einem Druckabfall ausgesetzt ist. Da es sich hier um einen adiabatischen Vorgang ($q = 0$) handelt, so ist nach dem ersten Hauptsatze [Gleichung (4)] $\varDelta u + \varDelta A = 0$ zu setzen, wobei $\varDelta A$ die von der Masseneinheit des Gases geleistete äußere Arbeit bedeutet. Diese Größe ist leicht zu ermitteln. Es möge das Gas vor dem Pfropfen das spezifische Volumen v_1 und den Druck p_1 besitzen (siehe Fig 3), während diese Großen hinter dem Pfropfen die Werte v_2 und p_2 annehmen. Hat das Strömungsrohr den Querschnitt F, und ist die Masseneinheit des Gases in dem Volumen $v_1 = F.l_1$ bzw. $v_2 = F.l_2$ enthalten, so

Fig. 3.



muß die Arbeit $p_1 F l_1 = p_1 v_1$ aufgewendet werden, um 1 g des Gases durch den Pfropfen zu pressen. Die gleiche Gasmasse schiebt aber hinter der Drosselstelle das bereits hindurchgetretene Gas vor sich her und übt im stationären Zustande auf dieselbe die Arbeit $p_2 F l_2 = p_2 v_2$ aus. Die ganze Arbeitsleistung von 1 g des Gases ist also $\varDelta p v = p_2 v_2 - p_1 v_1$ Also ist zu setzen:

$$\varDelta u + \varDelta p v = 0 \qquad \dots\dots \quad (19)$$

Durch das Zeichen $\varDelta$ soll angedeutet werden, daß die bei dem Prozeß auftretenden Änderungen klein, aber nicht differential sind. In Gleichung (19) mögen p und T als unabhängige Variable angesehen werden. Dann kann man setzen:

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\varDelta T + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + v\right]\varDelta p = 0$$

Hieraus folgt mit (6) und (18):

$$\frac{\varDelta T}{\varDelta p} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} = \frac{T^2}{c_p}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right)_p \quad . \qquad . \quad (20)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist die beim Joule-Thomson-Effekt gemessene Größe, welche wir mit μ bezeichnen wollen. Die Integration des zweiten Teiles dieser Gleichung liefert die Beziehung

$$\left(\frac{v}{T}\right)_p - \left(\frac{v_0}{T_0}\right)_p = \int_{T_0}^{T} \frac{\mu c_p d T}{T^2} \quad . \; . \qquad (21)$$

Führen wir ein willkürliches Thermometer mit den Angaben T' ein, so daß T als Funktion von T' angesehen werden kann und also $\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\partial v}{\partial T'}\,\frac{d T'}{d T}$ ist, so gelangen wir, ausgehend vom ersten Teile der Gleichung (20), zu dem Integral

$$ln \frac{T}{T_0} = \int_{T_0'}^{T'} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T'}\right)_p d T'}{c_p' \frac{\varDelta T'}{\varDelta p} + v} .$$

Es ist nämlich

$$c_p \varDelta T = \left(\frac{d q}{d T}\right)_p \varDelta T = \left(\frac{d q}{d T'}\right)_p \varDelta T' = c_p' \varDelta T'.$$

Das Integral nimmt eine besonders einfache Form an, wenn T' die Temperatur eines Gasthermometers konstanten Druckes ist, und wenn das Thermometer mit demselben Gase gefüllt ist, dessen

Joule-Thomson-Effekt in der Große $\frac{\varDelta T'}{\varDelta p}$, die wir mit μ' bezeichnen wollen, beobachtet ist. Dann gilt die Beziehung $\frac{T'}{T_0'} = \frac{v}{v_0}$ und es ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T'}\right)_p = \frac{v_0}{T_0'},$$

so daß wir erhalten

$$ln \frac{T}{T_0} = v_0 \int_{T_0'}^{T'} \frac{d\,T'}{T_0' \mu' c_p' + T' v_0} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (22)$$

Alle Größen unter dem Integral lassen sich beobachten und als Funktion von T' darstellen. Wir haben somit eine einwandfreie Methode, um die thermodynamische Temperatur T als Funktion der Temperatur T' eines Gasthermometers konstanten Druckes darzustellen.

Die vorstehende Entwickelung beruht wesentlich auf Anwendung von Gleichung (18). Zu einer ganz ähnlichen Beziehung gelangt man fur das Gasthermometer konstanten Volumens unter Anwendung der Gleichung (17). Hierzu ist es notig, den Joule-Effekt zu betrachten, der in der Temperaturänderung eines Gases besteht, das ohne äußere Arbeitsleistung einer Volumenvermehrung unterzogen wird. Ein derartiger Versuch ist zu verwirklichen, wenn man ein komprimiertes Gasquantum durch Öffnen eines Hahnes in einen Raum tieferen Druckes stromen laßt. Die Gefaße mussen starre Wande besitzen, damit nicht durch ihre Deformation Arbeit gegen die Atmosphäre geleistet wird. Richten wir den Versuch so ein, daß außerdem das Gas gegen die Umgebung thermisch isoliert ist, so ist die Bedingung des ersten Hauptsatzes Gleichung (4) $\varDelta u = 0$, oder, wenn v und T unabhängige Variablen sind,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \varDelta v + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \varDelta T = 0.$$

Mit Hilfe von Gleichung (6a) und (17) folgt hieraus

$$\frac{\varDelta T}{\varDelta v} = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p}{c_v} = -\frac{T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)_v}{c_v} \quad . \; . \quad (23)$$

oder, wenn man T als Funktion von T' ansieht, wahrend T' nach dem Gasthermometer konstanten Volumens durch die Beziehung $\frac{T'}{T_0'} = \frac{p}{p_0}$ definiert ist und man gleichzeitig $\frac{\varDelta T}{\varDelta v} = \lambda$ und $\frac{\varDelta T'}{\varDelta v} = \lambda'$ setzt,

$$ln \frac{T}{T_0} = -\int\limits_{T_0'}^{T'} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T'}\right)_v d T'}{\lambda c_v - p} = p_0 \int\limits_{T_0'}^{T'} \frac{d T'}{p_0 T' - \lambda' T_0' c_v'}.$$

Die unmittelbare Anwendung dieser Gleichung scheitert daran, daß es bisher nicht gelungen ist, die sehr kleine Größe λ' des Joule-Effektes zu messen.

b) Die Gleichung von Clapeyron-Clausius.

Es moge ein System von zwei Phasen betrachtet und nach der Bedingung ihres Gleichgewichtes gefragt werden. M, V, U, S seien Masse, Volumen, Energie und Entropie des ganzen Systems. Die entsprechenden auf die beiden Phasen bezuglichen Teile seien durch die Indices 1 und 2 und die auf die Masseneinheit bezogenen Großen durch kleine Buchstaben bezeichnet. Dann ist

$$\begin{aligned} M &= M_1 + M_2, \\ V &= M_1 v_1 + M_2 v_2, \\ U &= M_1 u_1 + M_2 u_2, \\ S &= M_1 s_1 + M_2 s_2. \end{aligned}$$

Das System moge völlig abgeschlossen sein. Dann ist also im Gleichgewichtszustand bei jeder möglichen Veränderung sowohl $\delta S = 0$ [Gleichung (16)] als auch δM, δV und δU null. Durch Variation obiger Gleichungen erhält man mit Hilfe von Gleichung (15)

$$\delta S = M_1 \delta u_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + M_1 \delta v_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)$$
$$+ \delta M_1 \left[s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - p_2 \frac{v_1 - v_2}{T_2}\right],$$

wobei die einzelnen Variationen unabhängig voneinander sind. Im Gleichgewicht ist also $T_1 = T_2 = T$, $p_1 = p_2 = p$ und

$$s_1 - s_2 = \frac{u_1 - u_2}{T} + p \frac{v_1 - v_2}{T}.$$

Differentiiert man diese Gleichung und beachtet wieder Gleichung (15), so findet man

$$u_1 - u_2 + p(v_1 - v_2) = T(v_1 - v_2) \frac{dp}{dT}.$$

Bezeichnen wir mit 1 die dampfformige, mit 2 die flussige Phase, so ist die linke Seite die gesamte Verdampfungswärme r, die sich aus der Differenz $u_1 - u_2$ der inneren Energien von Dampf und Flussigkeit und der äußeren Arbeit $p(v_1 - v_2)$, die beim Verdampfen

geleistet werden muß, zusammensetzt. Jene Beziehung können wir also schreiben:

$$r = T(v_1 - v_2)\frac{dp}{dT} \quad \ldots\ldots \quad (24)$$

sie ist bekannt als die Clapeyron-Clausiussche Gleichung. p, der gemeinsame Druck in den beiden Phasen, mag der Sättigungsdruck heißen. Der Ausdruck behält seine volle Gültigkeit, wenn man unter 1 eine flüssige und unter 2 eine feste Phase versteht. Dann bedeutet r die Schmelzwärme. Wir haben es hier mit einer strengen Folgerung der Thermodynamik zu tun, die auf einen wirklich realisierbaren Vorgang anwendbar ist. Man kann die abgeleitete Gleichung sofort zur Messung der Temperatur nutzbar machen Zu diesem Zwecke muß man sie zwischen den Grenzen T_0 und T, denen die Sättigungsdrucke p_0 und p zugehören, integrieren. Dann ergibt sich.

$$\ln\frac{T}{T_0} = \int_{p_0}^{p} \frac{v_1 - v_2}{r}\, dp.$$

Die rechte Seite ist ausführbar, wenn man $\frac{v_1 - v_2}{r}$ als Funktion von p kennt. Dies ist experimentell immer zu verwirklichen, da man v_1, v_2 und r einzeln in ihrer Abhängigkeit vom Sättigungsdruck eindeutig bestimmen kann. Durch Integration zwischen dem Eis- und Siedepunkt des Wassers T_e und T_s, denen die Sättigungsdrucke p_e und p_s zugehören mögen, findet man zunächst $\frac{T_s}{T_e}$. Nimmt man noch die Bedingung $T_s - T_e = 100$ hinzu, so ergeben sich die Werte von T_s und T_e einzeln. Indem man nun von p_e bis p integriert, kann man die zur oberen Grenze gehörige unbekannte Temperatur T ermitteln.

Das hier beschriebene Verfahren [Näheres s. bei F. Henning[3]] ist völlig streng gültig, aber ziemlich umständlich und nur unter gewissen Bedingungen von ausreichender Genauigkeit. Wichtig ist es für die allertiefsten Temperaturen, wo alle Gasthermometer schließlich versagen müssen, während die Clapeyron-Clausiussche Gleichung auch in diesem Gebiete anwendbar bleibt. Sie findet ihre praktische Grenze erst, wenn die Dampfdrucke p allzu kleine Werte annehmen

c) Dissoziation.

Eine weitere hier interessierende Folgerung aus der Thermodynamik, die für den vorliegenden Zweck allerdings kaum praktische Bedeutung hat und bezüglich deren Herleitung (unter Annahme

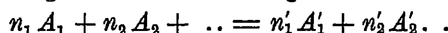
idealer Gasgesetze) darum auf die theoretische Chemie von Nernst verwiesen werden mag, ist die van 't Hoffsche Gleichung

$$r = RT^2 \frac{\partial \, ln K}{\partial T}.$$

r bedeutet hier die Wärmetönung bei einer chemischen Reaktion, R die Gaskonstante, ferner ist

$$ln K = n_1' ln c_1' + n_2' ln c_2' + \cdots - n_1 ln c_1 - n_2 ln c_2 - \cdots,$$

wenn mit $c_1 c_2 \ldots$ und $c_1' c_2' \ldots$ die Gleichgewichtskonzentrationen der chemischen Bestandteile vor und nach der Reaktion bezeichnet werden und die Umsetzung nach der Gleichung



$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' \ldots$$

erfolgt. Beispielsweise geht die Dissoziation des Wasserdampfes nach der Gleichung $2 H_2O = 2 H_2 + O_2$ vor sich. Sind nun bei der Temperatur T von 2 Mol. Wasser $2x$ Mol dissoziiert, so sind $2(1-x)$ Mol. H_2O, $2x$ Mol. H_2 und x Mol O_2 vorhanden, im ganzen $2+x$ Mol. Nehmen diese das Volumen v ein, so ist

$$c_1 = \frac{2(1-x)}{v}; \; c_1' = \frac{2x}{v}; \; c_2' = \frac{x}{v},$$

und da $n_1 = 2$, $n_1' = 2$, $n_2' = 1$, alle anderen Koeffizienten aber 0 sind, so erhält man in diesem Falle

$$K = \frac{x^3}{(1-x)^2 v}.$$

Bezeichnet man mit p den Gasdruck und mit R_1 die molekulare Gaskonstante, so ist unter Annahme idealer Gase für das gegebene Beispiel

$$v = \frac{(2+x) R_1 T}{p} \quad \text{und} \quad K = \frac{p}{R_1 T} \, \frac{x^3}{(1-x)^2 (2+x)}$$

Die Integration der van 't Hoffschen Gleichung liefert

$$R \, ln \frac{K}{K_0} = \int_{T_0}^{T} r \frac{dT}{T^2}.$$

Bei einfacher Reaktion, wie etwa der Dissoziation von Wasserdampf, ist der Dissoziationsgrad x bei den Temperaturen T und T_0 zu messen. Die linke Seite der vorstehenden Gleichung ist also als bekannt anzusehen. Aber das Integral kann nur einwandfrei ausgeführt werden, wenn die Reaktionswärme r unabhängig von der Temperatur ist. Dann ist

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{R T_0}{r} ln \frac{K}{K_0}},$$

und die Gleichung wäre zur Bestimmung sehr hoher Temperaturen, wie sie bei den Dissoziationsvorgängen vorhanden sind, sehr nützlich. Tatsächlich ist dies nicht streng möglich, da r von der Temperatur merklich abhängt und also zur Auswertung des Integrals als Funktion der zunächst noch als unbekannt angenommenen Temperatur dargestellt werden müßte. Man kann indessen durch Näherungsrechnungen zum Ziele gelangen. Vgl. H. v. Wartenberg[1]).

d) Auch die Temperaturmessung mittels der Strahlungsgesetze ist auf die Thermodynamik gegründet. Doch reichen zu ihrer Herleitung die thermodynamischen Grundgesetze nicht aus; es müssen vielmehr noch andere experimentelle Tatsachen bzw Hypothesen hinzugenommen werden. Hierauf wird in Kapitel 4 eingegangen.

§ 8. Zustandsgleichung der Gase.

a) Gleichung von van der Waals.

Die Thermodynamik liefert streng gültige Gesetze, aber keine quantitativen Resultate. Hierzu bedarf es der Aufstellung einer empirischen Zustandsgleichung. Wichtige Ergebnisse, die sich auf die innere und äußere Arbeit der Gase beziehen und für die Gasverflüssigung und Erzeugung tiefer Temperaturen von Bedeutung sind, lassen sich mit näherungsweiser Gültigkeit sehr einfach aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad \ldots \quad (25)$$

ableiten. Sie ist in bezug auf v vom dritten Grade. Also gehören, wie es die Beobachtungen tatsächlich bestätigen, zu jedem Wertepaar p, T unterhalb einer bestimmten Grenze drei reelle spezifische Volumina v, von denen allerdings eins einem labilen Zustand entspricht. Im kritischen Zustand, d. h. für $T = T_k$ und $p = p_k$, sind alle drei Volumina einander gleich v_k, d. h. gleich dem kritischen Volumen. Nach der Theorie der Gleichungen ist also

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right) + v\frac{a}{p_k} - \frac{ab}{p_k} = (v - v_k)^3$$

Indem man die Faktoren der einzelnen Potenzen von v auf beiden Seiten einander gleich setzt, erhält man

$$a = 3\,p_k v_k^2, \quad b = \frac{1}{3} v_k; \quad R = \frac{8}{3}\,\frac{v_k p_k}{T_k} \quad \ldots \ldots \quad (26)$$

Führt man nun die sogenannten reduzierten Größen ein, indem man

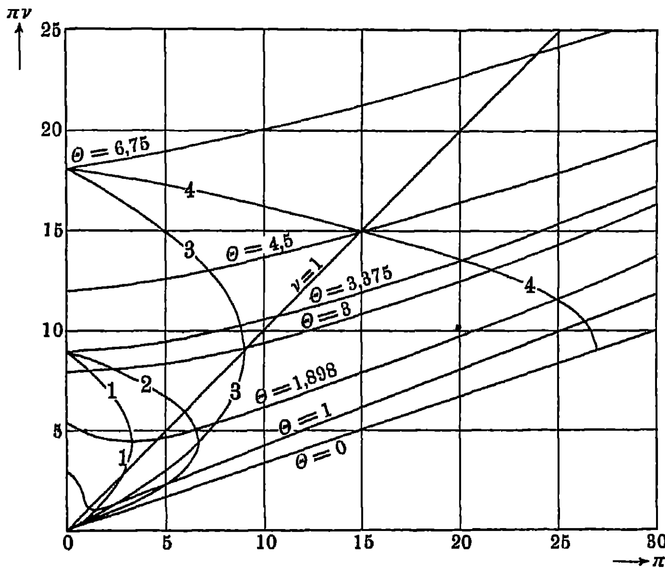
$$\theta = \frac{T}{T_k}; \quad \pi = \frac{p}{p_k}; \quad \nu = \frac{v}{v_k} \quad \ldots \ldots \ldots (27)$$

setzt, so ergibt sich die reduzierte Zustandsgleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)\left(\nu - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\theta \quad \ldots \ldots \ldots (28)$$

welche nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände unabhängig von den speziellen Eigenschaften eines Gases ist. Trägt man für

Fig. 4



verschiedene Werte von θ das Produkt $\pi\nu$ als Funktion des Druckes π auf, so erhält man die Isothermen, welche, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, bei kleinen Werten von θ ein Minimum besitzen. Dasselbe tritt ein, wenn $\frac{d\pi\nu}{d\pi} = 0$, d. h. wenn das Boyle-Mariottesche Gesetz strenge Gültigkeit besitzt. Eine einfache Rechnung zeigt, daß diese Bedingung erfüllt ist, wenn $(\pi\nu)^2 - 9\pi\nu + 6\pi = 0$ ist. Die Minima der Isothermen liegen also auf einer Parabel (in Fig. 4 mit 1 bezeichnet), deren tiefster Punkt der Koordinatenanfang ist, während zu ihrem Scheitelpunkt bzw. ihrem höchsten Punkt die Größen $\pi = 3{,}375$; $\theta = 1{,}898$ bzw. $\pi = 0$; $\theta = 3{,}375$ gehören.

Vergrößert ein Gas bei isothermem Vorgang sein Volumen um dv (in reduzierten Einheiten), so gewinnt es dabei infolge der inneren Arbeit [vgl. Gl. (23), Joule-Effekt] die Wärmemenge

$$dW_1 = -\left[\theta\left(\frac{\partial\pi}{\partial\theta}\right)_v - \pi\right] dv = -\left[\theta\left(\frac{\partial\pi}{\partial\theta}\right)_v - \pi\right]\left(\frac{\partial v}{\partial\pi}\right)_\theta d\pi$$

oder

$$dW_1 = \left[\theta\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_\pi + \pi\left(\frac{\partial v}{\partial\pi}\right)_\theta\right] d\pi \quad \ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

indem man berücksichtigt, daß

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial\theta}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial\pi}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_\pi$$

ist. Gleichung (29) gibt den Wärmegewinn des Gases infolge innerer Arbeit, wenn sich der Druck um $d\pi$ vergrößert.

Die äußere Arbeit des Gases ruft bei isothermer Vergrößerung des Druckes um $d\pi$ den Wärmegewinn

$$dW_2 = -\left(\frac{d\pi v}{d\pi}\right)_\theta d\pi = -\pi\left(\frac{\partial v}{\partial\pi}\right)_\theta d\pi - v\,d\pi \quad \ldots \quad (30)$$

hervor. dW_1 und dW_2 stellen gleichzeitig den Wärmeverlust des Gases bei Verminderung des Druckes um $d\pi$ dar. Durch Addition von Gl. (29) und (30) erhält man den Wärmeverlust dW_3, der dem differentialen Joule-Thomson-Effekt bei Verminderung des Druckes um $d\pi$ entspricht [vgl. Gl. (20)].

$$dW_3 = dW_1 + dW_2 = \left[\theta\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_\pi - v\right] d\pi \quad \ldots \quad (31)$$

Die Wärmeverluste bei Abnahme des Druckes von π bis 0 ergeben sich den drei differentialen Prozessen entsprechend zu.

$$J_1 = \int_\pi^0 dW_1; \quad J_2 = \int_\pi^0 dW_2; \quad J_3 = \int_\pi^0 dW_3.$$

Die Wärmeeffekte, welche bei den betrachteten isothermen Vorgängen auftreten, sind im allgemeinen nur unwesentlich verschieden von den Effekten bei den entsprechenden adiabatischen Prozessen. Es mögen darum J_1 und J_3 als integraler Joule- und Joule-Thomson-Effekt bezeichnet werden.

Die Zustandsgleichung gestattet, alle diese Größen als Funktion der Temperatur θ und des Druckes π zu berechnen. Sie führt, wenn man $d\pi$ stets positiv annimmt, zu folgenden Resultaten:

dW_1 und somit auch J_1 ist stets positiv. Beide Größen verschwinden für den Druck $\pi = 0$.

$d W_2$ verschwindet, wenn die Bedingung $\left(\frac{d \pi v}{d \pi}\right)_\theta = 0$ erfullt ist; das tritt an den Stellen des Minimums der Isothermen ein, d. h. auf allen Punkten der Parabel 1. Außerhalb dieser Parabel ist $d W_2$ negativ, innerhalb positiv. Das Integral J_2 verschwindet, wenn die Bedingung $(\pi v)^2 - 9 \pi v + 3 \pi = 0$ erfüllt ist. Diese Gleichung wird durch Parabel 2 dargestellt, deren Scheitel die Werte $\pi = 6{,}75$ und $\theta = 1{,}6875$ zugehoren. Außerhalb derselben ist J_2 negativ, innerhalb derselben positiv.

Treten innere und außere Arbeit gleichzeitig auf, so ergibt sich als Bedingung für das Verschwinden des differentialen Effektes $(\pi v)^2 - 18 \pi v + 9 \pi = 0$, das ist Parabel 3, deren hochster bzw. Scheitelpunkt die Werte $\pi = 0$, $\theta = 6{,}75$ bzw. $\pi = 9$, $\theta = 3$ besitzt. Innerhalb der Parabel 3 entspricht dem differentialen Joule-Thomson-Effekt ein positiver, außerhalb derselben ein negativer Wert Fur den integralen Joule-Thomson-Effekt J_3 ist die entsprechende Grenzkurve durch Parabel 4 gegeben, deren Gleichung $(\pi v)^2 - 18(\pi v) + 3 \pi = 0$ ist. Fur ihren Scheitelpunkt ist $\pi = 27$ und $\theta = 0$.

Das Resultat dieser Betrachtungen läßt sich so zusammenfassen: Beim differentialen Joule-Thomson-Effekt bewirken fur alle Punkte innerhalb Parabel 1 sowohl innere wie äußere Arbeit Abkuhlung, zwischen den Kurven 1 und 3 uberwiegt die abkuhlende Wirkung der inneren Arbeit die erwarmende der äußeren. Außerhalb Kurve 3 gibt die erwärmende außere Arbeit den Ausschlag. Beim Integraleffekt wird das Gebiet, in dem noch Abkuhlung eintritt, während die äußere Arbeit schon im Sinne einer Erwarmung wirkt, durch die Kurven 2 und 4 begrenzt. Die Kurve 4 kann als Inversionskurve des Joule-Thomson-Effektes angesehen werden. Geht man von einem Punkt aus, der auf ihrer konvexen Seite liegt, so ist es nicht möglich, durch den Joule-Thomson-Effekt zu einer Abkühlung oder Verflussigung des Gases zu gelangen. Man muß vielmehr eine gewisse Temperatur, die Inversionstemperatur, und einen gewissen Druck unterschreiten. Die Inversionstemperatur nimmt mit zunehmendem Druck ab. Zur Verflussigung des Heliums ist es beispielsweise, wenn wir für dieses Gas die van der Waalsche Gleichung als zutreffend ansehen, notwendig, das Gas mindestens auf eine Temperatur von $T = 6{,}75\, T_c = 35{,}4^0$ zu bringen. Die Verflüssigung wird aber praktisch erst möglich, wenn, der Kurve 1 bzw. 2 entsprechend, wenigstens die Temperatur $T = 3{,}375\, T_c = 17{,}7^0$ erreicht wird. Dies ist mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff sehr wohl mog-

lich, der unter normalen Bedingungen bei $T = 20{,}3^0$ unter einem Druck von 320 mm bei $17{,}7^0$ siedet.

b) Zustandsgleichung von D. Berthelot.

Handelt es sich um kleine Drucke und um Temperaturen, die nicht unter der kritischen liegen, so werden die tatsachlichen Verhaltnisse erheblich genauer durch die von D. Berthelot[4]) aufgestellte Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2 T}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (32)$$

zur Darstellung gebracht, die als eine Vereinfachung der Clausiusschen Zustandsgleichung anzusehen ist. Aus ihr folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} + \frac{a}{v^2 T^2},$$

also eine Abhängigkeit des Spannungskoeffizienten der Gase von der Temperatur, während sich aus der van der Waalsschen Gleichung für diesen Koeffizienten eine Konstante ergibt, und also im Gegensatz zu den tatsachlichen Beobachtungen folgen würde, daß die Thermometer konstanten Volumens unter allen Umständen die Skala eines idealen Gases liefern.

Verfährt man wie oben bei Herleitung der Gl. (26), so würde man, ausgehend vom kritischen Punkt, zu folgenden Werten für die Konstanten geführt:

$$a = 3 v_k^2 p_k T_k; \quad b = \frac{1}{3} v_k; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k}.$$

Statt dessen leitet Berthelot aus Beobachtungen an Isothermen bei kleinen Drucken die Größen

$$a = \frac{16}{3} v_k^2 p_k T_k \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{4} v_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (33)$$

ab und setzt gleichzeitig in moglichst nahem Anschluß an die direkte Beobachtung der kritischen Größen die dritte Konstante (die Gaskonstante pro Masse 1)

$$R = \frac{32}{9} \frac{p_k v_k}{T_k}.$$

In reduzierten Einheiten lautet somit die Berthelotsche Gleichung:

$$\left(\pi + \frac{16}{3} \frac{1}{\theta \nu^2}\right)\left(\nu - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9} \theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (34)$$

Aus ihr folgt für kleine Drucke unter Vernachlässigung kleiner Glieder höherer Ordnung

$$\left(\frac{d\pi v}{d\pi}\right)_\theta = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{6}{\theta^2}\right)$$

Ferner:

$$\left[\theta\left(\frac{d\pi}{d\theta}\right)_v - \pi\right] = \frac{32}{3}\frac{1}{\theta v^2} = \frac{27}{32}\frac{\pi^2}{\theta^3}$$

$$\left[\theta\left(\frac{dv}{d\theta}\right)_\pi - v\right] = \frac{9}{2}\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{4}$$

$$\left(\frac{dv}{d\pi}\right)_\theta = \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{4} - v - \frac{3}{2}\frac{1}{\theta^2}\right),$$

also wird, wiederum unter Fortlassung kleiner Größen höherer Ordnung, den Gleichungen (29), (30), (31) entsprechend.

$$\frac{dW_1}{d\pi} = \frac{27}{32}\frac{\pi v}{\theta^3} = 3\frac{1}{\theta^2}$$

$$\frac{dW_2}{d\pi} = \frac{3}{2}\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{4}$$

$$\frac{dW_3}{d\pi} = \frac{9}{2}\cdot\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{4}.$$

Geht man von den reduzierten Größen [Gl. (27)] zurück auf p, v, T und führt man gemäß Gl. (20) und (23) statt des isothermen Joule- und Joule-Thomson-Prozesses wieder die entsprechenden adiabatischen Prozesse ein, so erhält man mit Hilfe von Gl. (33) für die innere Arbeit:

$$c_v\left(\frac{\varDelta T}{\varDelta p}\right)_{du=0} = \frac{2a}{RT^2} = 3v_k\left(\frac{T_k}{T}\right)^2,$$

die äußere Arbeit

$$\left(\frac{dpv}{dp}\right)_T = b - \frac{a}{RT^2} = \left[\frac{1}{4} - \frac{3}{2}\left(\frac{T_k}{T}\right)^2\right]v_k$$

und den Joule-Thomson-Effekt:

$$c_p\left(\frac{\varDelta T}{\varDelta p}\right)_{du+d(pv)=0} = \frac{3a}{RT^2} - b = \left[\frac{9}{2}\left(\frac{T_k}{T}\right)^2 - \frac{1}{4}\right]v_k.$$

Die Volumina seien in Kubikzentimeter ausgedrückt, die Drucke in Atmosphären, dann findet man die linken Seiten der Gleichungen in kalorischem Maß, wenn man die rechten Seiten mit 0,0242 multipliziert. Für CO_2 ist $T_k = 304^0$, und nach Amagat $v_k = 2{,}15$, also würde sich bei diesem Gas für 0^0 C ergeben, wenn der Druck um $\varDelta p = 1$ Atm. sinkt:

$$c_v \underset{du=0}{\varDelta T} = -0{,}194 \text{ Kal. pro Gramm Gas}, \quad \underset{du=0}{\varDelta T} = -1{,}2^0$$

$$c_p \underset{du+p\,dv=0}{\varDelta T} = -0{,}277 \;\;\text{„} \;\;\text{„} \;\;\text{„} \;\;\text{„} \quad \underset{du+dpv=0}{\varDelta T} = -1{,}4^0$$

Diese letztere Zahl stimmt nahe überein mit der Beobachtung von Kester, der unter den angenommenen Bedingungen die Temperaturerniedrigung $\varDelta T = -1{,}46^0$ fand.

Zweites Kapitel.

Gasthermometrie.

Man unterscheidet zwei verschiedene Gasthermometer. dasjenige konstanten Volumens oder konstanter Dichte und dasjenige konstanten Druckes. .

In beiden Fällen schließt man das Gas in ein Gefäß ein, das auf die zu messende Temperatur gebracht wird An das Gefäß setzt sich eine Kapillare, durch die der Gasdruck auf eine Quecksilbersäule übertragen wird, die sich stets auf Zimmertemperatur befindet.

§ 9. Gefäße und Füllungen der Gasthermometer.

Iridium. Für die höchsten Temperaturen verwendet man Iridiumgefäße. Sie ermöglichen, Temperaturen bis 2000° C zu messen, haben aber den Nachteil, daß sie in Luft sehr stark zerstäuben. Das Metall wird dadurch stark angegriffen und alle in der Nähe befindlichen metallischen Teile mit Iridium legiert. Besonders leicht tritt dies bei den Platindrahten der Thermoelemente ein, deren Angaben dadurch gefälscht werden. Die Stäubung des Iridiums tritt in sauerstofffreien Gasen und im Vakuum nicht [Holborn und Austin [1])] ein. Man kann sie darum herabsetzen, wenn man an dem Iridiumgefäß standig einen Strom reinen Stickstoffs vorüberleitet Keinesfalls darf das Iridiumgefaß mit einem sauerstoffhaltigen Gase gefüllt werden, da sich dann auch im Inneren der Gefäße Dämpfe entwickeln, deren Druck leicht gegen denjenigen des Gases in Betracht kommen kann.

Platinlegierungen. Bis 1600° kann man Gefäße aus Platinlegierungen verwenden; bevorzugt werden Legierungen mit 10 oder 20 Proz. Iridium- oder Rhodiumgehalt. Platinrhodium ist zwar weicher als Platiniridium, doch besitzt es den großen Vorzug, keine Iridium-

dampfe abzugeben. Reines Platin ist in der Glut außerordentlich weich und kommt deswegen gar nicht in Betracht.

Quarzglas, das den Vorzug besonders kleiner Warmeausdehnung besitzt, ist bis 1100° brauchbar [vgl. A. Jaquerod und F. L. Perrot[1])]. Es zeichnet sich vor Glas und Porzellan dadurch aus, daß an ihm keine Volumenanderung infolge thermischer Nachwirkung und keine oberflächliche Gasadsorption wahrnehmbar ist. In hoher Temperatur ist Quarzglas fur viele Gase durchlässig [vgl. z. B. D. Berthelot[3])].

Porzellan. Die gleiche obere Grenze von 1100° besitzt Porzellan, das aber, um gasdicht zu sein, innen und außen glasiert sein muß. Das eigentliche Porzellan hält zwar hohere Erhitzungen aus, nicht aber die Glasur, die bei 1150° zu erweichen beginnt. Für kurzere Zeit macht sie allerdings auch in flüssigem Zustande ein Porzellangefaß gasdicht, das nach Sieverts und Krumbhaar[1]) noch bei 1300° evakuiert werden kann Fur wissenschaftliche Zwecke verdient das Porzellan der Berliner Manufaktur vor den ubrigen den Vorzug. Bei hohen Temperaturen gilt indessen auch dies nicht als zuverlassig, da es Gase abzugeben scheint und seine Ausdehnung nicht sehr regelmaßig verlauft [vgl. Holborn und Day[2])].

Glas. Gefaße aus Jenaer Glas 59^{III} sind bis 500° brauchbar, doch treten auch bei ihnen geringe Veranderungen des Gasdruckes auf, die teils auf elastische Nachwirkungen, teils auf oberflächliche Gasadsorption zurückgefuhrt werden konnen. Aus beiden Grunden ist es bei Glasgefäßen ganz besonders notig, sie vor dem Fullen mit Gas moglichst stark zu erwärmen. Doch kann man auch bei sorgfaltig gealtertem Jenaer Glase 59^{III} beobachten, daß der Gasdruck nach langerer Heizung auf 450° deutliche Verringerung aufweist. In einem speziellen Falle betrug dieselbe nach 10 solchen Heizungen 0,07 Proz. Nach sehr langer Zeit steigt der Druck dann von selbst wieder etwas an. Ein noch nicht gealtertes Gefaß aus Jenaer Glas 59^{III} verringert sein Volumen durch Heizung auf 500° [z. B. F. Hoffmann[1])].

Wasserstoff. Als Gas scheint zunachst Wasserstoff den Vorzug zu verdienen, da es leicht rein herstellbar ist und erst bei sehr tiefer Temperatur (— 253° bei 1 Atm. Druck) in den flüssigen Zustand übergeht. Man gewinnt dieses Gas sehr rein durch Elektrolyse von angesäuertem oder alkalischem Wasser, wobei es sich am negativen Pol ausscheidet. Am besten ist es, sich dabei eines u-formigen, beiderseits durch Hähne abgeschlossenen Glasrohres zu bedienen und die beiden Pole durch eine porose Wand zu trennen.

Auf diese Weise verhindert man, daß der im Wasser leicht lösliche Sauerstoff nach der Seite des negativen Poles hinüber diffundiert. Bei Temperaturen bis 100° kann man Wasserstoff in beliebige Gefäße einschließen, abgesehen vom Quarzglas, das für Wasserstoff bereits bei Zimmertemperatur durchlässig zu sein scheint. Es wurde beobachtet, daß in einem Quarzgefäß bei Zimmertemperatur der Druck einer Wasserstofffüllung (der etwa 1 Atm. betrug) zunächst täglich um 0,03 mm abnahm. Nach einigen Tagen verringerten sich die Änderungen, blieben aber noch längere Zeit deutlich. In höherer Temperatur ist nach Jaquerod und Perrot[3]) die Diffusion durch Quarzglas sowohl wie durch Porzellan erheblich stärker, so daß mit dieser Versuchsanordnung keine gasthermometrischen Messungen erheblich über 200° möglich sind In höherer Temperatur diffundiert Wasserstoff durch alle Platinmetalle Aus diesem Grunde dürfen die Metallgefäße nicht mit Flammengasen in Berührung kommen, da diese dann leicht in das Innere des Gefäßes eindringen können. Im Jenaer Glase 59^{III} ist Wasserstoff noch bis 450° verwendbar. Dagegen wird es im französischen verre dur schon zwischen 200 und 250° absorbiert [Chappuis und Harker[1])]. Über 450° wird die Glasur der Porzellangefäße vom Wasserstoff angegriffen, wobei sich unter Reduktionserscheinungen Wasserdampf zu bilden scheint [vgl. Holborn und Day[1])].

Helium. Den Vorteil sehr tief liegenden Kondensationspunktes (— 269° bei 1 Atm. Druck) besitzt in noch höherem Maße das Helium. Gleichzeitig ist dies ein einatomiges Gas, so daß man also auch bei den höchsten Temperaturen keine chemische Veränderung etwa infolge von Dissoziation zu befürchten hat. — Man gewinnt das Helium gewöhnlich aus Cleveit, Thorianit oder Monazitsand, aus dem es bei Erhitzen auf Hellrotglut entweicht. Diese Operation nimmt man in einem Eisenrohre vor 1 kg Monazitsand liefert bis zu 1 Liter Helium von 1 Atm. Druck und Zimmertemperatur. Das Rohgas enthält als Verunreinigungen Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe. Über die Reinigung von Helium siehe H. Schultze[2]). — Nach den Angaben von Cario[1]) soll Helium durch Platiniridium bei Erhitzung auf 1000° nicht diffundieren. Auch Ramsay und Travers[1]) wurden zu dem gleichen Resultat bezüglich Pt und Pd geführt, während Jaquerod und Perrot[3, 4]) fanden, daß eine Heliumfüllung, die im Platinzylinder bis 1000° erhitzt wurde, zunächst einen deutlichen, wenn auch kleinen Druckverlust aufwies, der indessen nach mehreren Heizungen verschwand. Aller Wahrscheinlichkeit nach besteht somit die Möglichkeit, mit einem und

demselben Heliumthermometer sowohl die tiefsten wie die höchsten Temperaturen messen zu können. Diese interessante Aufgabe, die mit keinem anderen Gase und keinem anderen Gefäßmaterial durchführbar ist, hat bisher noch keine Verwirklichung gefunden. — In Gefäßen aus Glas 59^{III} ist Helium noch allenfalls bis 450° brauchbar. Doch diffundiert es hier schon deutlich. Eine Füllung von 610 mm Druck bei 0° nahm nach jeder Heizung auf 450° um 0,4 mm ab. — Quarzglas ist bereits bei Zimmertemperatur für Helium durchlässig. In einem speziellen Falle sank der Gasdruck, der etwas geringer war als 1 Atm., täglich um etwa 0,4 mm. Jaquerod und Perrot[2]) berichten, daß der Druck des Heliums von 212 auf 160 mm zurückging, wenn man das Gas 6 Stunden lang in einem Quarzgefäß auf 1100° heizte.

Stickstoff. Eine sehr vielfache Verwendung hat Stickstoff als Thermometersubstanz gefunden. Man stellt etwa 40 Liter von ihm rein her, wenn man 50 g Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$) und 100 g Salmiak (NH_4Cl) in etwa 500 g Wasser löst, diese Flüssigkeit erwärmt und in dieselbe durch einen Tropftrichter langsam 100 g Natriumnitrit ($NaNO_2$), die zuvor in Wasser gelöst sind, einführt. — Stickstoff ist in allen Gefäßen bis zu sehr hohen Temperaturen brauchbar, da er wegen seines großen Moleküls nicht leicht diffundiert und wegen seiner geringen chemischen Aktivität die Wandungen der Gefäße nicht angreift. Er ist zwar zweiatomig, doch ist bis 1600° ein durch Dissoziation hervorgerufener Fehler kaum zu befürchten. Nach Nernst und v. Wartenberg[2]) sind bei dieser Temperatur und 1 Atm. Druck die viel leichter dissoziierende Kohlensäure und Wasserdampf erst zu 0,1 bzw. 0,05 Proz. zerfallen, wodurch die Temperatur nur um 1 bis 2° gefälscht wurde, ein Betrag, der bei der Schwierigkeit der Messungen in diesem Bereich weit in die Beobachtungsfehler fällt.

Argon und Neon. Will man jeglichen Verdacht einer Dissoziation vermeiden, so kann man bei sehr hoher Temperatur Argon als Thermometersubstanz verwenden. Das Gas hat den Vorzug der Einatomigkeit und zeigt bis 450° keine Neigung zur Diffusion durch Quarzglas. Für tiefe Temperaturen ist es ungünstiger als Stickstoff, da es unter Atmosphärendruck schon 10° früher als Stickstoff, nämlich bei —186° flüssig wird. Vielleicht kann man es mit gutem Erfolge hier durch Neon ersetzen, das unter normalen Bedingungen erst bei —243° siedet und dem Helium insofern überlegen ist, als es wahrscheinlich nicht durch das so vorteilhafte Quarzglas diffundiert. Über die Herstellung der seltenen Gase s. für Argon W. Ramsay und M. W. Travers[2]), H. Schultze[1]) oder, wenn größere Mengen ge-

fordert werden, Fischer und Ringe[1]), fur Neon (in den Gasresten bei der Luftverflussigung enthalten) Valentiner und Schmidt[1]).

Einen Sauerstoffgehalt des Gases soll man stets vermeiden, weil der Sauerstoff in großer Hitze die Wandung der Gefaße angreift. Ist er in großerer Menge vorhanden, so uberzieht sich die Kuppe des Quecksilbermanometers leicht mit einer Oxydhaut, wodurch die Kapillarkrafte an der Oberflache des Quecksilbers verandert werden. Es wird dadurch weniger die Druckmessung gestort, als vielmehr die Größe des schädlichen Raumes (s. § 13) in schwer kontrollierbarer Weise verändert was zu bedeutenden Fehlern Anlaß geben kann. Fur Messungen, die auf Genauigkeit Anspruch machen, kann das fruher fast ausschließlich angewendete Luftthermometer deshalb nicht mehr in Betracht kommen.

Man reinigt ein Gas von Sauerstoff am besten, indem man es durch ein vorher evakuiertes Rohr (aus Jenaer Hartglas) mit dunkelrot glühenden (durch Wasserstoff zuvor reduzierten) Kupferspanen leitet.

Um ein Gas von leicht kondensierbaren Beimengungen zu befreien, bedient man sich vorteilhaft einer in flüssige Luft tauchenden Kuhlschlange oder der durch flussige Luft gekuhlten Kokosnußkohle, die zuvor im Vakuum auf 300° erwarmt sein muß. Helium wird von der Kohle nur wenig absorbiert, alle anderen Gase starker [siehe G. Claude[2])]. — Nähere Angaben über Reinigung von Gasen findet man bei Travers[1]): Experimentelle Untersuchungen von Gasen und bei W. Hempel[1]): Gasanalytische Methoden.

Es ist besonders darauf zu achten, daß die Reinheit der Gase nicht durch Dampfe beeintrachtigt wird, die sich in der Hitze von den Wandungen des Gefäßes loslosen. Deshalb muß man die Gefäße vor der Füllung moglichst hoch erhitzen und gleichzeitig scharf evakuieren. Glas muß mindestens auf 400° erwärmt werden, da erst bei dieser Temperatur die an der Oberfläche sehr fest haftende Wasserhaut verschwindet.

A. Das Gasthermometer konstanten Volumens.

§ 10. Allgemeines.

Wir betrachten zunächst das Gasthermometer konstanten Volumens. Bezeichnet man den Gasdruck mit P und den mittleren Spannungskoeffizienten des Gases zwischen 0 und 100° mit β, so ist [vgl. Gleichung (1)]

$$P = P_0(1 + \beta t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

oder

$$t = \frac{P}{\beta P_0} - \frac{1}{\beta} = 100 \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0} \quad \cdot \quad \cdot \quad (36)$$

wobei

$$\beta = \frac{P_{100} - P_0}{100 P_0} \quad \cdot \quad \cdot \quad (37)$$

ist t ist eine Funktion von drei Großen. Als diese nimmt man gewöhnlich P, P_0, β oder P, P_{100}, P_0 an. Um zu sehen, in wie starkem Maße t von der Veränderung dieser Größen abhaugt, bildet man aus vorstehenden Gleichungen

$$dt = \frac{1}{\beta}\left[\frac{dP}{P_0} - \frac{1+\beta t}{P_0} dP_0 - t\, d\beta\right]$$

und

$$d\beta = \frac{1}{100}\frac{dP_{100}}{P_0} - \frac{(1+100\beta)}{100}\frac{dP_0}{P_0}.$$

Aus beiden oder direkt aus Gl. (36) folgt

$$dt = \frac{1}{\beta}\left[\frac{dP}{P_0} - \frac{t}{100}\frac{dP_{100}}{P_0} + \left(\frac{t}{100} - 1\right)\frac{dP_0}{P_0}\right] \quad (36a)$$

Je nachdem man P, P_0 und β oder P, P_{100}, P_0 als unabhängige Großen ansieht, ist, wenn man $\frac{1}{\beta} = 273$ setzt:

$$\frac{\partial t}{\partial P_0} = -\frac{t+273}{P_0}; \quad \frac{\partial t}{\partial \beta} = -273 \,.\, t \quad \cdot \quad \cdot \quad (38)$$

oder

$$\frac{\partial t}{\partial P_{100}} = -2{,}73\frac{t}{P_0}, \quad \frac{\partial t}{\partial P_0} = +2{,}73\frac{t-100}{P_0} \quad (39)$$

In beiden Fällen ist außerdem

$$\frac{\partial t}{\partial P} = \frac{1}{\beta P_0} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (40)$$

Aus dieser Gleichung ersieht man, daß die Empfindlichkeit des Thermometers, d. h. die Änderung des Druckes pro Grad, unabhängig von der Temperatur ist.

Fur den praktischen Gebrauch sind die Gleichungen (36) und (37) nur naherungsweise gültig. Die notwendigen Abanderungen erkennt man am besten nach näherer Betrachtung der Versuchsanordnung.

Versuchsanordnung Das Gasthermometer konstanten Volumens (vgl. Fig. 5) besteht aus einem zylindrischen Gefäß G, das mit irgend einem schwer koerziblen Gase gefullt ist. Der Druck dieses Gases wird durch ein Kapillarrohr K auf ein Quecksilbermanometer Q ubertragen und hier an einem Maßstabe gemessen, wobei das Quecksilber im kurzen Schenkel stets bis nahezu an die Ein-

mündung der Kapillare etwa bis zu einer feinen Spitze bei *M* geführt wird. Die Kapillare besteht aus Glas, Platin oder Stahl, jedenfalls aus einem Material, das sich vollkommen neutral gegen Quecksilber verhalt.

Eine sehr einfache und für weniger genaue Messungen sehr bequeme Form des Gasthermometers hat Jolly[1]) angegeben. Bei diesem Apparat besteht der lange Schenkel des Manometers aus einem vertikal beweglichen Glasrohre, das durch einen Gummischlauch mit dem kurzen Schenkel verbunden ist. Die Drucke stellt man durch Heben und Senken des beweglichen Schenkels ein. Ungünstig ist die elastische Nachwirkung des Gummischlauches.

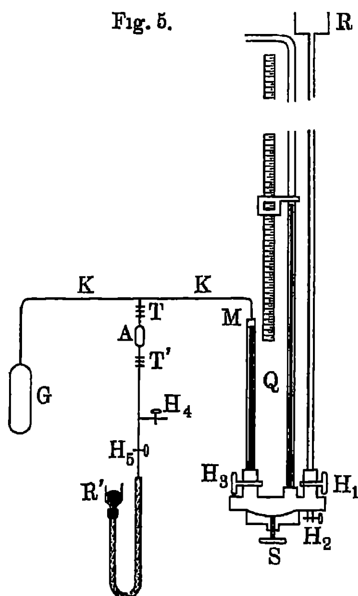


Fig. 5.

Zur Füllung des Gefäßes *G* mit dem betreffenden Gase empfiehlt es sich, ein enges Rohr mit einer Ampulle *A* an das Kapillarrohr anzusetzen, in dem für gewohnlich das Quecksilber bis zur Teilung *T* steht. Es kann durch den Hahn H_5 abgesperrt und mit dem beweglichen Quecksilberbehälter *R'* eingestellt werden. Vor der Füllung läßt man das Quecksilber bis unter den Hahn H_4 treten, durch den das Gas zum Volumen *G* Zutritt erhält. — Die Bedeutung der Ampulle *A* wird in § 13 besprochen

Die Fullung des Gasthermometers kann auch mittels eines kurzen Ansatzrohres durch den kurzen Schenkel geschehen.

Aufstellung der Hauptformel. Die Formeln (36) und (37) können aus zwei Grunden nicht strenge Geltung haben. 1. befindet sich die gesamte Gasmenge nicht auf derselben Temperatur, denn ein Teil der Kapillare *K* sowie der Raum über dem Hg im kurzen Schenkel besitzen bei allen Messungen nahezu Zimmertemperatur. Man nennt dieses Volumen abweichender Temperatur das schädliche Volumen, da es die Meßgenauigkeit leicht beeinträchtigt. 2. ist das Volumen des Gefäßes *G* nicht völlig konstant. Es ändert sich mit der Temperatur infolge der thermischen Ausdehnung und der elastischen Eigenschaften seines Materials.

Ein Gasthermometer konstanter Dichte ist praktisch also nur bis zu gewisser Näherung zu verwirklichen. Mit wachsender Temperatur wird die Dichte im Gefäß stets geringer Immerhin sind diese Änderungen so klein, daß keine meßbaren Abweichungen zwischen den Angaben eines solchen praktischen Thermometers und eines idealen mit streng konstanter Dichte zu erwarten sind. Vgl. weiter unten die Unterschiede zwischen Thermometern konstanter Dichte und konstanten Druckes.

Um die unter 1. und 2. aufgeführten Einflüsse in Rechnung zu setzen, verfahrt man am einfachsten so, daß man die gesamte Gasmenge des Thermometers, die als konstant anzusehen ist, aus dem Volumen und der Gasdichte der einzelnen Teile berechnet. Hierzu ist zunächst notig, die Gasdichte mit dem Druck und der Temperatur des Gases in Beziehung zu setzen.

In der Grundgleichung des Thermometers konstanter Dichte $P = P_0(1 + \beta t)$ hangen P_0 und β von der Dichte $D = \frac{1}{v}$ ab. Fur ein ideales Gas ist P_0 proportional mit D; β ist erfahrungsgemaß nur sehr wenig mit der Dichte veränderlich. Da sich nun aber innerhalb des Gefäßes G die Dichte in geringen Grenzen ändert und der ubrige vom Gas eingenommene Raum im Verhaltnis zum ganzen Gasvolumen klein ist, so wird nur ein kleiner Fehler hoherer Ordnung begangen, wenn man β als völlig konstant und P_0 als streng proportional mit D annimmt. Dann erhält man

$$P = \frac{D}{D_0}(1 + \beta t),$$

wenn man die Dichte des Gases bei 0° und $P = 1$ Atm. Druck, mit D_0 bezeichnet. Befindet sich das Gas im Volumen V des Gefäßes G auf der Temperatur t, dagegen im schädlichen Volumen v_s auf der Temperatur t_s und nennen wir den beobachteten Druck (in Millimeter Hg) p, so ist die Masse M des Gases gegeben durch

$$D_0 \frac{p}{760}\left[\frac{V}{1+\beta t} + \frac{v_s}{1+\beta t_s}\right] = M.$$

Erweitert man die Gleichung mit $V_0(1 + \beta t)$, wobei V_0 das Volumen des Gefaßes G bei 0° und dem Gasdruck 0 sei und bezeichnet man mit k eine Konstante, dann ist

$$p\left[\frac{V}{V_0} + \frac{v_s}{V_0}\frac{1+\beta t}{1+\beta t_s}\right] = k\,.(1 + \beta t).$$

Man darf also mit den einfachen Gleichungen (35) bis (37) rechnen, wenn man setzt

$$P = p\left[\frac{V}{V_0} + \frac{v_s}{V_0}\frac{1+\beta t}{1+\beta t_s}\right] \quad \ldots \ldots \ldots \quad (41)$$

denn unter dieser Bedingung geht die eben abgeleitete Gleichung in den für wirklich konstante Dichte geltenden Ausdruck Gl. (35) über.

Formel (41) ist für den praktischen Gebrauch noch abzuändern. Taucht das Gasthermometer nicht bis zu der Stelle, bis zu der V bzw. V_0 gerechnet wird, in den Raum der gesuchten Temperatur t ein, sondern bleibt ein Stück der Kapillare vom Volumen v' in der Temperatur t', so ist in die eckige Klammer noch ein additives Glied der Größe $\frac{\beta(t-t')}{1+\beta t'}\frac{v'}{V_0}$ aufzunehmen.

Da ferner die Temperatur t_s des schädlichen Raumes stets einem Mittelwert, etwa 20°, nahe liegt, so empfiehlt es sich, indem man $\beta = \frac{1}{273}$ annimmt und kleine Glieder höherer Ordnung vernachlässigt,

$$\frac{1}{1+\beta t_s} = 0{,}9317\,[1 - 0{,}003413\,(t_s - 20)] = \sigma\,[1 - \tau\,(t_s - 20)] \quad (42)$$

zu setzen; ist $\frac{v_s}{V_0} = 0{,}01$ und t_s um nicht mehr als $\pm 5^0$ von dem Mittelwert 20° entfernt, so entspricht die nach dem ersten Glied abgebrochene Reihenentwickelung einer rechnerischen Genauigkeit der schließlich gesuchten Temperatur von etwa 0,001°. Durch verschiedene β können Fehler bis zu 0,01° verursacht werden.

Ferner ist $V = V_0(1+\gamma t)(1+\varkappa p)$, wenn man unter V_0 das Volumen des Gefäßes bei $t = 0^0$ und dem Gasdruck $p = 0$ versteht, und man mit γ den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßvolumens zwischen 0 und t^0 und mit $\varkappa$ den Koeffizienten der elastischen Dehnung des Gefäßes bezeichnet.

Beides sind kleine Größen, und man kann darum mit ausreichender Genauigkeit

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \gamma t + \varkappa p$$

setzen.

Der Druck p wird aus der Höhe einer Quecksilbersäule bestimmt. Man muß also deren Temperatur t' in Ansatz bringen. Da aber in den Ausdrücken für t und β Gl. (36) und (37) nur das Verhältnis zweier Drucke in die Rechnung eingeht, so ist es nicht nötig, auf die Kompressibilität des Quecksilbers Rücksicht zu nehmen und die Quecksilberhöhe auf normale Schwere und auf 0° zu redu-

zieren, sondern es genügt die Reduktion auf eine mittlere Temperatur, etwa 20°. Nennt man q den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers vermindert um denjenigen der Skala, an der die Ablesung erfolgt, so ist also $p = A[1 - q(t' - 20)]$, wobei A die direkt abgelesene Hohe der Quecksilbersäule bezeichnet Handelt es sich um eine Messingskala, so ist $q = 0{,}000163$.

Schließlich ist zu beachten, daß das schadliche Volumen v_s im allgemeinen in geringen Grenzen veränderlich ist, so daß $v_s = v(1 + \varrho k)$ gesetzt werden muß, wobei v konstant ist, k ein Maß für die Veranderung bedeutet und

$$\varrho = \frac{1}{v}\frac{dv}{dk} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (43)$$

ist. Führt man zur Abkürzung noch

$$0{,}9317\frac{v}{V_0} = \sigma\frac{v}{V_0} = \nu \quad \ldots\ldots \quad (44)$$

ein, so erhalt man statt Gleichung (41)

$$P_t = A\{1 + \gamma t + \varkappa p - q(t' - 20) + \nu(1 + \beta t)[1 - \tau(t_s - 20) + \varrho k]\} \quad (45)$$

Die in der geschweiften Klammer hinter der 1 stehenden Großen mogen als Korrektionen bezeichnet werden. Es ist vorteilhaft, sie in engen Grenzen zu halten, andernfalls muß man sie genau bestimmen. Besonders gilt dies vom thermischen und elastischen Ausdehnungskoeffizienten γ und $\varkappa$ sowie von der Große ν, d. h. dem Verhältnis des schädlichen Volumens v zum Gefaßvolumen V_0.

Konstanz der Gasmasse. Bei der vorhergehenden Betrachtung ist die Voraussetzung gemacht, daß die Masse des Gases konstant ist. Trifft diese Bedingung nicht zu, so sind die gasthermometrischen Messungen sehr großen Fehlern unterworfen, wie folgende Betrachtung zeigt. Ist bei der Temperatur t die Masse m des Gases um dm größer als bei 0°, so ist die dadurch hervorgerufene Druckerhöhung dP gegeben durch die Beziehung $\frac{dP}{P} = \frac{dm}{m}$ oder $dP = P_0 \beta T \frac{dm}{m}$. Der dadurch bewirkte Fehler in der Temperatur ist [Gleichung (40)] $dt = \frac{dP}{\beta P_0} = T\frac{dm}{m}$ Für $\frac{dm}{m} = 0{,}001$ und $T = 500°$ erhalt man also $dt = 0{,}77$. Handelt es sich um ein Wasserstoffthermometer und besitzt das Gas in einem Gefaße von 100 ccm bei 0° den Druck einer Atmosphäre, so ändert 1 mg Wasser, das in Dampfform übergeht, die Masse des Gases um mehr als 10 Proz. Bei ungenügender Vorbehandlung des Gefaßes konnen dessen Wan-

dungen, insbesondere bei höherer Temperatur, reichlich adsorbiert Gase abgeben. Die Gesetze der Gasadsorption sind in quantitative Hinsicht noch wenig erforscht.

§ 11. Die Druckmessung.

Für viele Zwecke reicht es aus, wenn im kurzen Schenkel de Manometers Q (Fig. 5) das Quecksilber bis zur Berührung mit eine kurzen Stahlspitze bei M von etwa 0,4 mm Länge gehoben wird un wenn am langen Schenkel die Ablesung mit einem Visier erfolgt, da mit dem Nonius des Maßstabes fest verbunden ist. Auf diese Weis gelingt es, die Quecksilberhöhe auf einige Hundertstel Millimeter z bestimmen. Vor dem Füllen des Gasthermometergefäßes G ist di Höhendifferenz zwischen der Spitze bei M und dem Nullpunkt de Skala festzustellen, was am besten geschieht, wenn auf den Queck silbersäulen beider Schenkel der Atmosphärendruck lastet.

Für genauere Messungen wird das Quecksilber nicht mit de Marke bei M in Berührung, sondern nur in deren Nähe gebracht, un man visiert mit den beiden Fernrohren eines Vertikalkomparato auf die Kuppen der beiden Quecksilbermenisken, deren Höhe differenz sodann auf einem in gleicher Entfernung von den Fern rohren befindlichen Maßstab abgelesen wird. Diese von Chappui für Beobachtungen innerhalb des Fundamentalabstandes benutz Methode hat den Nachteil eines variablen Gasraumes oberhalb de Kuppe des kurzen Schenkels. Die Größe dieses Gasraumes mu bei jeder Ablesung besonders bestimmt werden.

Die Quecksilberhöhe reguliert man zunächst roh durch Zufl aus dem Reservoir R durch den Hahn H_1 oder durch Abfluß a dem Hahn H_2, die Feineinstellung erfolgt durch eine Schraube die auf eine leicht nachgebende Membran drückt, wodurch d Quecksilber in den Schenkeln in geringem Maße gehoben oder g senkt werden kann. Die elastischen Nachwirkungen der Membr wirken bisweilen störend. Man kann sie gänzlich vermeiden, we man beide Schenkel durch einen Kanal kommunizieren läßt, in d man zum Zweck der Feinregulierung eine gut abgedichtete Schrau mehr oder weniger tief hineindreht. Der Hahn H_3 gestattet, d kurzen Schenkel abzusperren. Außer in den Augenblicken d eigentlichen Messung muß dies stets geschehen, damit bei plöt licher Abkühlung des Gefäßes G das Quecksilber nicht in c Kapillare steigt.

Kommuniziert der lange Schenkel des Manometers mit d Atmosphäre, so muß zur Bestimmung des Gasdruckes der Baromet

stand abgelesen werden. Die Beobachtung wird sehr vereinfacht, wenn sich das Quecksilber im langen Schenkel unter Vakuum befindet. Es ist nicht schwierig, ein ausreichendes Vakuum zu erzeugen, indem man den langen Schenkel mit einer guten Quecksilberluftpumpe verbindet. Der kurze Schenkel muß in diesem Falle Barometerhohe haben, damit unter keinen Umstanden Luft in ihn eindringen kann.

Steht fur die Druckmessung eine Skala der Höhe H mm zur Verfügung und soll die höchste zu messende Temperatur den Betrag t_m nicht uberschreiten, so kann man es bei gunstigster Anordnung so einrichten, daß $H = P_0(1+\beta t_m)$ ist. P_0 bezeichnet den Druck des Gases bei 0°. In diesem Falle ist nach (Gleichung 40) die Empfindlichkeit nahezu $\frac{dP}{dt} = \frac{H}{t_m + 273}$ Ist $H = 2000$ mm (ein hoherer Wert kommt selten vor) so ist fur

$$t_m = 100 \quad 500 \quad 1000^\circ, \quad \frac{dP}{dt} = 5{,}4 \quad 2{,}6 \quad 1{,}6\,\mathrm{mm}.$$

Diese Zahlen geben also die Anzahl Millimeter der Skala an, welche einem Grad entsprechen. Strebt man fur tiefere Temperaturen eine Genauigkeit von 0,01°, fur hohere von 0,1° an, so sieht man, daß unter den angenommenen Bedingungen die Ablesung hochstens auf 0,05 mm genau zu erfolgen hat.

Temperatur der Quecksilbersäule. Die Temperatur der Quecksilbersäule ist nicht leicht einwandfrei zu messen, da die Temperatur in jedem Beobachtungsraum beträchtlich mit der Hohe zunimmt. Die Quecksilbersäule von stromendem Wasser zu umgeben, dessen Temperatur beobachtet wird (vgl. M. W. Travers und A. Jaquerod[1]), hat Bedenken, da dann leicht prismatische Ablenkung der Lichtstrahlen entstehen, die zu Fehlern in der Druckmessung Anlaß geben. Ein am Manometer vorubergesaugter Luftstrom hat im allgemeinen zu geringe Wärmekapazität, um den Temperaturausgleich genügend zu bewirken. Gewissen Nutzen gewährt eine um das Quecksilberrohr angeordnete Schutzhülle aus Blech (mit verstellbaren Öffnungen zum Ablesen), besonders wenn der Beobachter sich des Visiers mit Nonius bedient, und also genotigt ist, dicht an das Manometer heranzukommen. Es ist vorteilhafter, wenn man die Quecksilberhöhe mit Fadenmikrometern nach der Komparatormethode messen kann. — Gewohnlich ordnet man neben der Quecksilbersaule mehrere Quecksilberthermometer in verschiedenen Hohen an. Diesen gibt man moglichst dieselbe thermische Tragheit wie sie die Quecksilbersäule

selbst besitzt, indem man die Thermometer mit ihren Gefäßen in kurze mit Hg gefullte Rohre taucht, deren Durchmesser gleich dem des Manometerschenkels ist. Noch besser ist es, mit dem langen Schenkel ein zweites mit Quecksilber gefülltes Rohr kommunizieren zu lassen, in das die Thermometer direkt hineinragen.

§ 12. Thermische und elastische Ausdehnung des Gefäßes.

Thermische Ausdehnung. Bei der Gasthermometrie kommt es auf die kubische Ausdehnung des Gefäßmaterials an, während insbesondere für hohe und tiefe Temperaturen nur die linearen Ausdehnungskoeffizienten bekannt sind. Durch Multiplikation dieser letzteren Große mit 3 erhält man in nahezu allen Fällen mit genügender Genauigkeit den gewunschten kubischen Koeffizienten. Diese Berechnungsweise setzt eine gleichförmige Ausdehnung des Gefäßes nach allen Dimensionen voraus. Callendar[7]) [siehe auch Callendar und Moss[2]), Harlow[1,2]), Scheel und Heuse[5])] bezweifelt, daß diese Annahme in jedem Falle genugend erfüllt ist. In der Tat scheint er nachgewiesen zu haben, daß in einem speziellen Falle bei gezogenem Quarzglasrohr bemerkenswerte Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten längs und senkrecht zur Rohrachse vorhanden waren.

Er schlägt darum vor, fur sehr genaue Messungen die kubische Ausdehnung direkt unter Anwendung einer Hg-Füllung zu bestimmen. Das Verfahren ist aber nur im Bereich von — 38 bis + 300° anwendbar. Im allgemeinen wird man es entbehren können, zumal wenn man die Gefaße vor dem Gebrauch genügend erhitzt und langsam abkühlen läßt, so daß die Spannungen sich ausgleichen konnen. Quarzglas darf man allerdings nicht längere Zeit über 1200° erhitzen, da es sich dann in Tridymit verwandelt und gleichzeitig undurchsichtig und bruchig wird. In der Tat hat Callendar[8]) neuerdings erklart, daß die Unterschiede der Ausdehnung in axialer und diagonaler Richtung verschwinden, wenn man das betreffende Quarzstück thermisch altert, und daß im allgemeinen die kubische Ausdehnung eines Quarzgefäßes mit einer Genauigkeit von etwa 0,001 aus der linearen Ausdehnung berechnet werden kann.

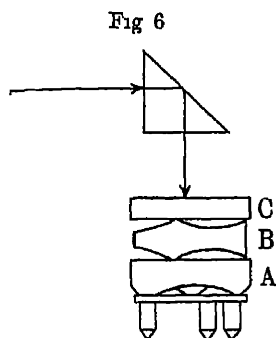
Die lineare Ausdehnung ist hauptsächlich nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt worden, entweder durch Komparatormessungen an Stäben von einigen Dezimetern Länge oder nach der Fizeauschen Methode an Stücken von wenigen Zentimetern mit Hilfe der Verschiebung von Interferenzstreifen.

Komparationsmethode. Über 100° ist fast ausschließlich das erstere Verfahren (s Holborn und Day[3]) zur Anwendung gelangt. Eine gewisse Schwierigkeit besteht darin, den Stab auf seiner ganzen Länge gleichförmig zu temperieren, während gleichzeitig die an seinen Enden angebrachten Teilungen mit den Mikroskopen beobachtbar sein müssen. Man heizt den Stab in einem elektrischen Ofen, der etwa die doppelte Länge wie der Stab besitzt. Um die Teilungen auf dem Stab anzuvisieren, wird der Ofen mit kleinen Öffnungen versehen, die der Luftkonvektion wegen am besten nach unten gerichtet sind. Zur bequemen Beobachtung kann man den Strahlengang durch Prismen horizontal machen.

Day und Sosman[1]) haben diese Methode bis 1400° angewendet, der Ofen wurde auf elektrischem Wege durch eine Spirale aus Platinrhodium geheizt. Bis 1000° entspricht eine Spirale aus Nickeldraht allen Anforderungen. Holborn und Valentiner[1]) haben die Ausdehnung von Iridium bis 1730° bestimmt, indem sie einen gleichmäßig gespannten Streifen dieses Metalles durch elektrischen Strom zum Glühen brachten und seine Längenänderung an eingeritzten Strichmarken mit dem Komparator maßen. Die Temperatur des Metallstreifens wurde nach einer optischen Methode bestimmt, die weiter unten besprochen wird.

Fizeausche Methode. Die von Fizeau[1]) angegebene Methode zur Bestimmung der Ausdehnung fester Körper ist von J. R. Benoit[1]) und besonders von K. Scheel[3,4,5]) weiter ausgebaut worden. Für hohe Temperaturen bis 1000° ist sie von Randall[1]) angewendet worden.

Fig 6



Den Hauptbestandteil des Apparates bilden drei Körper, die aus einem Quarzkristall, dessen Achse mit der Vertikalen zusammenfällt, oder aus amorphem Quarz geschliffen sind. A und C (Fig. 6) sind Platten, die, abgesehen von der Unterseite von A, plane Flächen besitzen. B ist ein ringförmiger Körper, der mit je drei engbegrenzten Stellen die Flächen von A und C berührt. Fällt ein monochromatisches Strahlenbündel (Wellenlänge λ), das durch ein totalreflektierendes Prisma im rechten Winkel nach unten abgelenkt werden kann, auf das System ABC, so bilden sich durch Reflexion an der Unterseite von C und an der Oberseite von A Interferenzstreifen, deren Lage man relativ zu einem kleinen Silberscheibchen das an der Deck-

platte C angebracht ist, im Gesichtsfeld verfolgen kann Dehnt sich infolge von Temperaturerhohung der Hohlkorper B um die Strecke dl aus, so verschieben sich die Interferenzstreifen um $2\frac{dl}{\lambda}$ Streifenbreiten. Es gelingt, bei Anwendung eines Okularmikrometers auf etwa 0,01 Streifenbreite genau abzulesen, so daß also auf diese Weise noch Längenänderungen von einigen Millliontel Millimetern nachweisbar sind. Darum kann man Korper von sehr geringer Ausdehnung (10 bis 15 mm Hohe) verwenden. — Ist einmal die absolute Ausdehnung des Ringes B bestimmt, so genugt es, die Ausdehnung anderer Korper, die man in Form kleiner Zylinder mit planen Flächen in den Ring hineingestellt, relativ zu diesem zu messen. Beobachtet wird dann die Hohendifferenz zwischen der Oberflache des Zylinders und der Unterfläche von C.

Die so gewonnenen Resultate bedürfen einer Korrektion, da sich die Dichte der zwischen den Platten befindlichen Luftschicht mit der Temperatur und dem Barometerstand ändert und somit auch der Brechungsindex n und die optische Weglänge variabel wird. Es empfiehlt sich, alle Beobachtungen auf das Vakuum zu reduzieren. Dann ist bei einer Luftschicht von der Dicke l ein Betrag von

$$k = -\frac{2l}{\lambda}(n-1)$$

Streifenbreiten additiv in Rechnung zu setzen. Da der Quotient aus $n-1$ und der Dichte des Gases konstant ist, so kann man

$$k = -\frac{2l}{\lambda}\cdot\frac{p}{760}\cdot\frac{273}{T}(n_0-1)$$

setzen, wobei n_0 den Brechungsindex der Luft für 0° C und 1 Atm. Druck bedeutet.

Für Beobachtungen in tiefer Temperatur hat diese Korrektion einen sehr beträchtlichen Wert. Man ordnet dann den Apparat besser im Vakuum an.

Zur Erzielung von Interferenzstreifen ist es notig, daß die sich zugekehrten Flächen der Korper A und C nicht völlig parallel sind, sondern einen kleinen Winkel von der Größenordnung einer halben Bogenminute bilden. Ferner schleift man die Deckplatte nicht völlig planparallel, damit nicht störende Reflexe von der Oberseite der Platte ausgehen.

Relative Ausdehnung. Ein sehr einfaches Prinzip, die Ausdehnung von Metallstäben relativ zu Quarzglas zu bestimmen, ist

von Henning[1]) angegeben worden. (Siehe auch Holborn und Henning[7]). Die Ausdehnung des Quarzglases ist sehr klein und kann genügend genau in Rechnung gesetzt werden, so daß es auf diese Weise möglich ist, die absolute Ausdehnung des betreffenden Materials herzuleiten. Die Methode beruht darauf, daß der zu messende Stab S (Fig 7) innerhalb eines Rohres aus Quarzglas auf einer Spitze ruht. Auf dem Stab S steht wiederum auf einer Spitze ein Quarzglasstab Q, der an seinem oberen Ende auf einer angeschliffenen Fläche eine Teilung trägt Beobachtet wird deren Verschiebung gegen eine zweite Teilung, die auf der Wandung des hier zur Hälfte fortgeschliffenen Rohres angebracht ist. Taucht das Quarzrohr etwa bis zur halben Höhe des Stabes Q in die Badflüssigkeit, so liefert die Messung die relative Längenänderung zwischen dem Stab S und einem gleich langen Stück des Quarzrohres, unter der Annahme, daß im gleichen Horizontalschnitt Stab und Quarzrohr überall dieselbe Temperatur besitzen.

Fig. 7.



Bei den Messungen über die Ausdehnung wird die Kenntnis der Temperaturskala verlangt, während andererseits genaue gasthermometrische Beobachtungen die Ausdehnung des Gefäßmaterials als bekannt voraussetzen. Schwierigkeiten entstehen dadurch nicht, man kommt durch Näherungsrechnungen rasch zum Ziel, da bei der Gasthermometrie die Gefäßausdehnung nur die Rolle einer Korrektion spielt.

Beobachtungsdaten der thermischen Ausdehnung. Die Ausdehnung der am meisten in Betracht kommenden Materialien ist nach den zuverlässigsten Messungen in Tabelle I des Anhanges zusammengestellt. Quecksilber ist den festen Körpern hier angereiht für den Fall, daß es zweckmäßig erscheint, direkt die kubische Ausdehnung eines Gefäßes zu bestimmen. Über 100° kommen für Quecksilber die absoluten Messungen von Callendar und Moss in Frage, die allerdings, wie Scheel und Heuse[1]) nachgewiesen haben, bei 100° nicht sehr gut mit den besten übrigen, insbesondere auch mit den neuerdings von Harlow[2]) nach der Methode des Gewichtsthermometers ausgeführten Beobachtungen im Einklang stehen.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient fester Körper zwischen 0 und t^0 läßt sich im allgemeinen als lineare Funktion der Temperatur t darstellen. Gewisse Schwierigkeiten treten indessen auf, sobald man auf tiefe Temperaturen übergeht. Die sonst ausgezeichnet gültigen

Formeln versagen hier. Von Henning[1]) wurde im Jahre 1907 darauf hingewiesen, daß der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und — 191° beträchtlich geringer ist als, von hohen Temperaturen ausgehend, einer linearen Funktion entspricht Im Zusammenhang hiermit ist zu erwahnen, daß Grüneisen[1]) bei Metallen den Ausdehnungskoeffizienten der spezifischen Wärme proportional fand. Diese letztere Größe ist nach experimentellen Untersuchungen von Nernst[3]) und seinen Schulern bei tiefer Temperatur als eine *e*-Funktion der Temperatur darstellbar. Das gleiche wird auch für den Ausdehnungskoeffizienten Gültigkeit haben.

Ch. Lindemann[1]) hat die thermische Ausdehnung von Al, Zn, Cu, Ag, Pb bis zur Temperatur des flussigen Wasserstoffs relativ zu Quarzglas gemessen und fand die Grüneisensche Beziehung annahernd bestatigt.

Quarzglas verhält sich, wie Scheel[4,5]) zuerst feststellte, insofern anormal, als es bei etwa — 80° ein Dichtemaximum besitzt. Bei weiterer Abkuhlung dehnt es sich wieder aus, sein Ausdehnungskoeffizient erhalt also negatives Zeichen. Zwischen + 16 und — 191° beträgt die Verlangerung je nach der Quarzprobe 15 bis 41 μ pro Meter. Eine weitere Verlangerung findet nach Scheel und Heuse[7]) bei Abkuhlung auf — 253° statt.

Das Berliner Porzellan dehnt sich über 625° etwas unregelmäßig aus. Die Beobachtungen erstrecken sich bis 1000° und ergaben, daß die Längenänderung oberhalb 625° zuerst etwas langsamer, dann jedoch schneller erfolgt, als die Formel angibt.

Glas zeigt beim Heizen auf 500° starke dauernde Änderungen, wenn es nicht zuvor sorgfaltig gekühlt ist. Stabe aus Jenaer Glas 59^{III} aus verschiedenen Schmelzen ergeben nach Beobachtungen von Holborn und Grüneisen bis 2 Proz. verschiedene Ausdehnungskoeffizienten. Für reine Metalle wird man die Genauigkeit hoher veranschlagen konnen, zumal wenn das Material vor der Messung gealtert ist.

Die elastische Ausdehnung des Gefaßes. Der Druckkoeffizient $\varkappa$ des Gefaßes ist von geringem Einfluß auf die Temperaturmessung. Man kann ihn bestimmen, wenn man das Gefäß gänzlich mit Quecksilber oder Wasser anfüllt und den Stand des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare bei verschiedenem Innendruck beobachtet Hierzu muß das Volumen des Gefaßes und die Weite der Kapillare bekannt sein. Nach demselben Prinzip ergibt sich bei dem von Holborn und Valentiner (§ 13) eingeschlagenen Verfahren zur Bestimmung des schädlichen Volumens der Druckkoeffizient $\varkappa$ leicht

als Nebenresultat. Allerdings kennt man ihn dann nur für Zimmertemperatur.

Man muß bei dieser Methode sicher sein, daß an der Gefäßwandung keine Gasblasen unter dem Quecksilber haften, deren Volumen sich bei Variation des Innendruckes ändern und die Messung fälschen würde. Diese Gefahr wird vermieden, wenn man den Druckkoeffizienten des Gefäßes durch Veränderung des äußeren Druckes bestimmt. Man bringt zu dem Zweck das mit Flüssigkeit gefüllte Gefäß in einen verschließbaren Behälter, den man einmal luftleer pumpt und dann mit der Atmosphäre kommunizieren läßt. Der Koeffizient $\varkappa$ hängt von dem Volumen, der Wandstärke und dem Material des Thermometergefäßes ab. Bei den üblichen Dimensionen ist sein Betrag für Glas und Quarz etwa 0,5 bis $1,0 \cdot 10^{-7}$. Infolge der Kleinheit dieser Größe ist es in den meisten Fällen gestattet $\varkappa$ als unabhängig von der Temperatur anzusehen. Bis 300° konnte man $\varkappa$ wohl direkt messen, und zwar unter Anwendung von Hg. Für höhere Temperaturen versagen alle Methoden.

Es bleibt schließlich noch das Mittel, $\varkappa$ praktisch zu Null zu machen, indem man das Thermometergefäß mitsamt dem Heizofen in einen gasdichten Mantel schließt und in demselben einen Druck erzeugt, der stets möglichst nahe gleich dem Gasdruck im Thermometergefäß ist. Day und Sosman[1]) haben bei ihren Beobachtungen bis 1600° eine derartige Einrichtung getroffen, die gleichzeitig dem Zweck diente, dauernde Volumenänderungen ihrer Thermometergefäße aus Platiniridium- bzw Platinrhodium, die in hoher Temperatur durch einseitigen Überdruck hervorgerufen werden können, zu vermeiden.

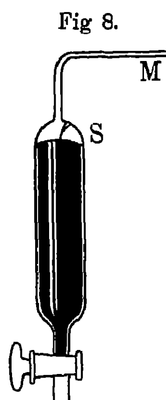
§ 13. Das schädliche Volumen.

Den schädlichen Raum kann man dadurch bestimmen, daß man das Volumen seiner einzelnen Teile vor dem Zusammensetzen durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt. Besser ist es, das schädliche Volumen an dem fertigen Gasthermometer, wie es zur Messung gebraucht wird, zu messen, da durch das Zusammensetzen stets kleine Unsicherheiten entstehen. Wenn es sich um Metallgefäße handelt, wird letztere Methode kaum anwendbar sein. In dieser Hinsicht bieten darum durchsichtige Gefäße Vorteile, bei denen man folgendermaßen verfahren kann

Methode von Travers und Jaquerod[1]). Man trennt den kurzen Schenkel des Manometers von dem übrigen Manometer los und macht ihn unten mit einem Hahn verschließbar, durch den Hg ein-

gesogen werden kann. Dasselbe laßt man einmal bis zur Spitze S (Fig. 8) treten, auf die stets die Einstellung des Manometers erfolgt, sodann bis zu einer Marke M in der Glaskapillare. Aus der Differenz der Hg-Massen läßt sich das Volumen vom S bis M ermitteln. Nachträglich wird an die Kapillare das Gefäß angeschmolzen. Die durch das Schmelzen hervorgerufenen Volumenanderungen kommen nicht in Betracht, wenn der Raum homogener Temperatur bis zur Marke M reicht

Fig 8.



Eine andere Methode haben Holborn und Valentiner [2]) angegeben. Man verfährt danach folgendermaßen: Das Thermometergefäß G (Fig. 5) erhält an dem unteren Ende einen rohrförmigen, unten offenen Fortsatz, an dem eine Abschmelzstelle vorgesehen ist. An diesen Fortsatz wird ein Hahn gekittet durch den Quecksilber in das Gefäß G eingesogen wird, und zwar bis annahernd zu der Stelle wo das schädliche Volumen oberhalb des Gefäßes beginnt In den schadlichen Raum führt man nun durch den Hahn H_4 so viel Gas ein, daß man etwa den Druck einer Atmosphare erhalt, wenn das Quecksilber durch Heben der Kugel R' bis zur Teilung T gefuhrt wird. Nachdem der Druck P_1 am Manometer beobachtet ist, laßt man das Quecksilber bis T' sinken, wodurch der schädliche Raum um das bekannte Volumen der Ampulle A vergroßert wird. Beobachtet man von neuem den Druck P_2, so ist nach dem bekannten volumenometrischen Verfahren

$$v_s = A \frac{P_2}{P_1 - P_2}.$$

Außer dem Volumen A ist es notig, die lichte Weite der Kapillaren K zu kennen (die man vor dem Zusammensetzen des Apparates durch Auswägen leicht ermitteln kann), da das Volumen des Gefaßes G sich mit dem Druck etwas andert und darum gleichzeitig die Einstellung des Hg in der Kapillare und die Größe des Gasraumes variiert. Aus diesem Grunde ist an obiger Gleichung, wie leicht einzusehen, eine kleine Korrektion anzubringen.

Handelt es sich nicht um eine fundamentale Bestimmung, ist vielmehr der Spannungskoeffizient β des verwendeten Gases genugend genau bekannt, so kann man jeglichen Eingriff in die experimentelle Anordnung vermeiden und das schadliche Volumen oder direkt die Große v [vgl Gl. (44) und (45)] für durchsichtige oder undurchsichtige Gefaße dadurch bestimmen, daß man die Gasdrucke

P_0 und P_{100} bei 0° sowie 100° beobachtet. Der Betrag, um den die Größe $\frac{1}{100}\left(\frac{P_{100}}{P_0} - 1\right)$ nach Berücksichtigung der Korrektionen wegen der thermischen und elastischen (siehe weiter unten) Ausdehnung des Gefäßes kleiner ist als der Spannungskoeffizient β, ist, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, $1{,}367\, v\beta$. Man kann also v bestimmen. Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens reicht aus. Es ist jedoch nur anwendbar, wenn sich das betreffende Gas in dem verwendeten Gefäß einwandfrei verhält.

Der größte Teil des schädlichen Volumens befindet sich im allgemeinen über der Hg-Kuppe des kurzen Schenkels im Manometer, dessen Rohrdurchmesser für genaue Messungen nicht unter 1,5 cm betragen sollte, da anderenfalls geringe Änderungen der Kapillarkräfte großen Einfluß gewinnen. Day hat diesen Gasraum dadurch zu verkleinern versucht, daß er das Hg-Rohr durch eine Fläche abschloß, die der Krümmung der Kuppe parallel verlief. Gleichzeitig verkleinerte er die Marke bei M (Fig. 5) nach Möglichkeit. Zu große Einschränkung des Volumens bringt aber die Gefahr mit, daß das Hg sehr leicht in die Kapillare K und das Gefäß G tritt. Um dies zu verhindern, sind wieder besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig, wie etwa ein automatisch schließendes Ventil am Eingang zur Kapillare. Day und Clement[1]) gelang es auf diese Weise, das schädliche Volumen auf 0,3 cm^3 zu reduzieren, während sonst, auch bei genauen Messungen, das 2 bis 3fache dieser Größe nicht ungewöhnlich ist. Jede Veränderung der Kuppe beeinflußt die Größe des schädlichen Volumens. Die Gestalt der Kuppe ändert sich bereits stark bei nur geringen Verunreinigungen der Glaswand oder der Oberfläche des Quecksilbers. Mit Sorgfalt muß man darum die Entstehung von Hg-Oxyd vermeiden. Ferner ist darauf zu achten, daß das Quecksilber nicht mit Metallen in Berührung kommt, mit denen es sich amalgamiert.

Die Änderungen Δv_s des schädlichen Volumens infolge verschiedener Höhen des Meniskus kann man annähernd nach der Formel $\Delta v_s = \frac{\pi}{2} r^2 \Delta h$ berechnen, wobei r der Radius der Hg-Säule, Δh die Höhenänderung des Meniskus bedeutet. Die Formel gilt für ein Kugelsegment, dessen Höhe sehr gering gegen seinen Radius ist.

Beobachtungen über das Volumen von Quecksilbermenisken als Funktion von Höhe und Rohrweite sind von Scheel und Heuse[4]) ausgeführt worden.

Mit Hilfe dieser Zahlen sind die Restvolumina von Quecksilbermenisken, d. h. die Volumina, welche die Quecksilberkuppe zu einem

Zylinder gleicher Höhe und gleichen Durchmessers ergänzen, in Tabelle II des Anhanges berechnet worden.

Die Kapillare wählt man im allgemeinen einige Zehntel Millimeter weit. Engere Röhren verlangen zu lange Zeit für den Druckausgleich zwischen dem Gasthermometergefäß und dem Manometer. Bei Wasserstoffüllung kann man wegen der geringen Reibung dieses Gases die Kapillare enger wählen als bei anderen Gasen.

Die Gastheorie führt nach Knudsen[1]) zu dem Resultat, daß in unendlichen engen Kapillaren sich die Gasdrucke wie die Wurzeln aus den absoluten Temperaturen an den betreffenden Stellen verhalten. Dieser Effekt des Molekulardruckes nimmt mit wachsender Weite der Kapillare sehr schnell ab. Hat man ein mit Wasserstoff gefülltes Gasthermometer, das bei 0° einen Druck von 1 Atm. besitzt, so würde bei einer Kapillare von 0,1 mm Weite infolge des Molekulardruckes eine Temperatur von 100° um 0,0023° und eine Temperatur von 1100° um 0,02° zu niedrig gemessen.

Temperatur des schädlichen Volumens. Gewissen Schwierigkeiten unterliegt die Messung der Temperatur t_s des schädlichen Raumes, da der Betrag dieser Größe von Ort zu Ort variiert, insbesondere an dem Teil der Kapillare, der in dem Gefälle von der Temperatur t des Gefäßes bis zur Zimmertemperatur verlauft. Aus Formel (41) ist ersichtlich, daß die Temperatur t_s, wenn sie als gleichmäßig vorausgesetzt wird, in das Resultat durch den Ausdruck $\frac{v_s}{1+\beta t_s}$ eingeht. Bei variabler Temperatur ist statt dessen zu setzen $\int \frac{d v_s}{1+\beta t_s}$. Man kann praktisch so verfahren, daß man sich den schädlichen Raum in mehrere Teile zerlegt denkt, deren Temperatur man durch Hilfsthermometer einzeln bestimmt. Man erhält dann statt des Integrals die Summe $\sum \frac{v}{\beta T_s}$. Setzt man $v_s = \Sigma v$ und $T_s = T_m + \varDelta T$, wobei $\varDelta T$ kleine Größen sein mögen, so findet man in erster Näherung

$$\sum \frac{v}{\beta T_s} = \frac{v_s}{\beta T_m}\left(1 - \frac{\Sigma v \varDelta T}{v_s T_m}\right) = \frac{v_s}{1+\beta \frac{\Sigma v t}{v_s}}.$$

Unter diesen vereinfachenden Bedingungen genügt es also, in dem ursprünglichen Ausdruck statt t_s einen Mittelwert zu setzen, den man erhält, wenn man der Temperatur jedes einzelnen Teiles des schädlichen Raumes ein Gewicht erteilt, das der Größe dieses Volumenteiles proportional ist.

Für Messungen, die große Genauigkeit beanspruchen, kann man das obige Integral mit aller Strenge beobachten, wenn man längs des stark variabel temperierten Teiles der Kapillare ein zylindrisches Rohr anordnet, das der Kapillare parallel verläuft, und zwar von der Stelle, von wo ab in der Nähe des Gefäßes der schädliche Raum gerechnet wird, bis in das Gebiet homogener Temperatur. Dies Rohr, das übrigens beliebige Weite haben kann, füllt man mit Luft, deren Druck p' man an einem einfachen Quecksilbermanometer abliest. Die im Rohr enthaltene Gasmasse M' ist durch den Ausdruck

$$M' = p' c \int \frac{dv}{1 + \beta t_s}$$

gegeben, wobei c eine Proportionalitätsgröße bedeutet. Man erhält also

$$\int \frac{dv}{1 + \beta t_s} = \frac{C}{p'},$$

wenn man mit C einen anderen Proportionalitätsfaktor bezeichnet, den man aus der Druckmessung bei irgend einer völlig gleichförmigen Temperatur t_s bestimmen kann.

§ 14. Der Spannungskoeffizient des Gases.

Einfluß der Korrektionen auf die Fundamentalpunkte und den Spannungskoeffizienten. Diesen Einfluß findet man mit Hilfe von Gl. (45). Der Betrag, um den der direkt abgelesene Druck A unter Berücksichtigung der einzelnen Korrektionen erhöht werden muß, um die Größe P_t zu erhalten, möge mit $\varDelta P_t$ bezeichnet werden. Setzt man ferner, was für diese Betrachtungen genügt, in den Korrektionen $A = P_t$, so kann man leicht für jeden einzelnen Fall $\frac{\varDelta P_t}{P_t}$ ableiten. Den Einfluß der Korrektionen auf den Koeffizienten β findet man mit Gl. (37), die differentiiert

$$\frac{\varDelta \beta}{\beta} = 3{,}73 \left[\frac{\varDelta P_{100}}{P_{100}} - \frac{\varDelta P_0}{P_0}\right]$$

ergibt, wenn man zur Vereinfachung $\frac{1}{\beta} = 273$ setzt. Tabelle 1 enthält die Resultate der Berechnungen.

Da man den Temperaturabstand der Fundamentalpunkte auf etwa $^1/_{10000}$ verwirklichen kann, so ist es wünschenswert, alle Größen, die zur Berechnung von β notwendig sind, mit mindestens der gleichen entsprechenden Genauigkeit zu kennen.

Setzt man 0,01 mm als Grenze für die Messung der Quecksilberhöhe an, so muß also zunächst P_0 mindestens 100 mm betragen.

Tabelle 1.

Korrektion durch	$\frac{\Delta P_t}{P_t}$	$\frac{\Delta \beta}{\beta}$
Wärmeausdehnung des Gefäßes	$\gamma_t t$	$373 \gamma_{100}$
Elastische Dehnung des Gefäßes . .	$\varkappa \beta P_0 T$	$1{,}367 \varkappa P_0$
Schädlicher Raum für $t_s = 20^0$ und $h = 0$ . .	$\nu \beta T$	$1{,}367 \nu$
$t' - 20 = 1^0$ . .	$-q$	0
$t_s - 20 = 1^0$	$-\tau \nu \beta T$	$-1{,}367 \tau \nu$
Δh . .	$+\varrho \nu \beta T \Delta h$	$+1{,}367 \varrho \nu \Delta h$

Der Betrag $373 \gamma_{100}$ ist aus Tabelle I des Anhanges abzuleiten. Man findet ihn

für	90 Pt 10 Ir;	Glas 59^{III};	Quarzglas
zu	0,010 05	0,006 64	0,000 69

Es ist also erforderlich, daß der mittlere Ausdehnungkoeffizient zwischen 0 und 100° für Platinrhodium auf mindestens 1 Proz., für Glas auf mindestens 1,5 Proz. und für Quarzglas auf mindestens 15 Proz. sicher bestimmt ist. Die Schwierigkeit liegt weniger darin, die Ausdehnung so genau zu messen, als vielmehr in dem Umstand, daß sich der Koeffizient von einer Probe zur anderen ändert und man meist nicht in der Lage ist, an dem Gasthermometergefäß selbst die Ausdehnung zu beobachten. In dieser Beziehung bietet Quarzglas, außer vielleicht bei tiefer Temperatur, die größte Sicherheit Am wenigsten genau definiert ist Porzellan und Glas.

Der Koeffizient $\varkappa$ ist von der Größenordnung 10^{-7}. Setzt man $P_0 = 1000$ mm, so ergibt sich der Einfluß der elastischen Dehnung auf den Spannungskoeffizienten zu 0,000 137. Es braucht also, selbst bei 10fach größerem $\varkappa$ dieser Koeffizient nur auf 5 bis 10 Proz. bekannt zu sein.

Von erheblich höherem Einfluß ist der schädliche Raum v, der mit ν durch Gl. (44) verbunden ist. Es kommt wesentlich alles auf das Verhältnis des schädlichen Raumes v zum Gefäßvolumen V_0 an. v hat bei neueren Messungen, bei denen gleichzeitig der Manometerschenkel einen allen Anforderungen entsprechenden Durchmesser (mindestens 1,5 cm) besitzt, etwa die Größe von 1 ccm und ist auf etwa 1 bis 2 Proz. genau bekannt Daraus folgt, daß V_0 einen Volumeninhalt von 200 ccm haben muß.

Die Korrektion wegen der Temperatur des schädlichen Volumens ist von untergeordneter Bedeutung, da $\tau = 0{,}003413$ [vgl. Gl. (42)].

Meist trifft das gleiche auch für die Veränderung Δk des schädlichen Volumens zu. Wenn man im kurzen Schenkel die Kuppe des Quecksilbers verschieden hoch einstellt, so ist allerdings darauf zu achten, daß der Abstand k der Kuppe von der Marke stets sehr klein ist. Für einen Durchmesser der Quecksilbersäule von 1,5 cm, $v = 1$ ccm und $\Delta k = 0,1$ mm ist $\varrho . \Delta k = 0,018$.

Systematische Fehler in der Temperatur der Quecksilbersäule fallen bei der Bestimmung von β gänzlich heraus. Die zufälligen Fehler aber wird man mit dem gleichen Betrage in Ansatz bringen müssen, wie bei den Fundamentalpunkten, d. h. mit 0,16 pro Mille, wenn t' um 1° fehlerhaft ist. Eine Sicherheit von $1/_{10000}$ in β erfordert also, die Temperatur der Quecksilbersäule auf 0,6° zu bestimmen.

Von wesentlichem Einfluß ist somit nur die Wärmeausdehnung des Gefäßes und das Verhältnis des schädlichen Raumes zum Gefäßvolumen.

Beobachtungsdaten des Spannungskoeffizienten β. In Tabelle 2 ist eine Zusammenstellung der wichtigsten Beobachtungen von β gegeben, der kurze Angaben über das Gefäßmaterial und -volumen und die Größe des schädlichen Raumes hinzugefügt sind.

Man kann die Koeffizienten für andere Anfangsdrucke P_0 als die angegebenen ableiten, da alle Gase für $P_0 = 0$ den gleichen Spannungskoeffizienten $\beta_0 = 0,0036618$ besitzen, der gleich dem reziproken Wert der absoluten Temperatur des Eispunktes ist (vgl. § 22) und man ferner mit genügender Genauigkeit $\beta = 0,0036618 + B . P_0$ setzen kann.

Für Helium und Wasserstoff sind in den Grenzen der Gasthermometrie die Veränderungen des Spannungskoeffizienten β und also auch B sehr klein. Deutlich zum Ausdruck kommen sie indessen bei Stickstoff. Man findet hier $B = 127 . 10^{-10}$. Um einen Vergleich der einzelnen Beobachtungen zu erleichtern, sind für dieses Gas hinter den einzelnen Bestimmungen die Ziffern in Klammern gesetzt, welche sich für die beiden letzten Stellen des Spannungskoeffizienten ergeben, wenn man ihn für den gleichen Druck P_0 aus den Beobachtungen von Chappuis vom Jahre 1887 und 1888 interpoliert.

Die Zahlen dieses französischen Forschers haben zweifellos von allen das größte Gewicht, da bei keiner Messung der anderen Autoren das Verhältnis $\frac{v}{V_0}$ einen ebenso kleinen Betrag annimmt; ferner ist besonders hervorzuheben, daß außer ihm niemand die Ausdehnung des

Tabelle 2 Spannungskoeffizienten β.

Gas	P_0 mm Hg	$100\,\beta$	Gefäßmaterial	V_0 ccm	v ccm	Autoren	
Helium	680	0,366 26	Na-Glas	94	0,39	Travers und Jaquerod[1])	1903
	1000	0,366 16 *)	Isothermen von 20 und 100°			Onnes[4])	1908
	610	0,366 18	Glas 59^{III}	315	0,82	Holborn und Henning[6])	1910
Wasserstoff	999	0,366 25	Pt-Ir	1000	1,07	Chappuis[1])	1887
	1000	0,366 30	„	1000	1,15	„ [5])	1888
	1001	0,366 22	verre dur	963	1,04	„ [5])	1895
	1098	0,366 27	Glas 16^{III}	82	0,75	Onnes und Boudin[1])	1900
	695	0,366 26	Na-Glas	94	0,39	Travers und Jaquerod[1])	1903
	623	0,366 18	Glas 59^{III}	315	0,82	Holborn und Henning[6])	1910
Argon	651	0,366 80	Quarz	259	0,83	Henning	1912
Stickstoff	996	0,367 47 (44)	Pt-Ir	1000	1,07	Chappuis[1])	1887
	1002	0,367 45 (45)	„	1000	1,15	„ [5])	1888
	1000	0,367 42 (45)	„	1000	1,15	„ [5])	1888
	793	0,367 18 (19)	verre dur	160	0,44	Chappuis und Harker[1])	1900
	533	0,366 85 (86)	„	160	0,44	„ „ „ [1])	1900
	529	0,366 81 (85)	Berlin. Porzellan	165	0,71	„ „ „ [1])	1900
	632	0,366 96 (98)	Glas 59^{III}	315	0,82	Holborn und Henning[6])	1910
	621	0,366 93 (97)	„	315	0,82	„ „ „	1910
	621	0,366 84 (97)	Quarz	259	0,83	„ „ „	1910
	564	0,366 99 (89)	„	248	0,60	Chappuis[6])	1914
	553	0,366 94 (87)	„	248	0,62	„	1914
	562	0,366 96 (88)	„	248	0,59	„	1914
Luft	1000	0,367 44	Pt-Ir	1000	1,15	„ [5])	1888

*) Aus den Isothermen von 0 und 100° folgt $100\,\beta = 0{,}366\,13$

Gefaßmaterials an dem Gasthermometergefäß selbst bestimmt hat. Da die außerste Sorgfalt seiner Beobachtungen außer Zweifel steht, so ist es sehr bemerkenswert, daß selbst bei einem chemisch so inaktiven Gas wie Stickstoff verschiedene Fullungen und kleine Veranderungen der Anordnung zu Werten von β fuhren, die mehr als $^2/_{10000}$ voneinander abweichen.

Noch erheblicher sind die beim Wasserstoff vorhandenen Differenzen. Hier scheint man einen Einfluß des Gefaßmaterials nicht von der Hand weisen zu konnen. Da man weiß, daß in hoherer Temperatur Wasserstoff durch Platin diffundiert, so kann es nicht durchaus unbedenklich sein, dieses Gas in Platiniridium einzuschließen, wie es z. B bei den Messungen, die der internationalen Wasserstoffskala zugrunde liegen, geschehen ist. Bei diesen fundamentalen Beobachtungen hat sich in der Tat der Eispunkt P_0 zweimal sprungweise geändert, einmal um 0,07, das andere Mal um 0,04 mm, ohne daß Chappuis imstande ist, dafur eine Erklärung zu geben.

§ 15. Einfluß der Korrektionen auf die Bestimmung der Temperatur.

Den Ausgangspunkt bildet die Gleichung (45). Nimmt man auf keine der Korrektionen Rucksicht, so erhalt man mit Hilfe von Gleichung (36)

$$\frac{A}{\beta P_0} = t + \frac{1}{\beta} = \vartheta,$$

wobei die Bezeichnung ϑ zur Abkürzung eingefuhrt werden mag. Setzt man alle Korrektionen mit ihrem bei 0° gultigen Betrage ein, und nimmt man $t' = t_s = 20°$, $k = 0$ an, so folgt, da nahezu $p_0 = P_0$ ist, in ähnlicher Bezeichnungsweise

$$\vartheta' = \frac{A}{\beta P_0}[1 + \varkappa P_0 + \nu] \quad \text{oder} \quad = \vartheta \,.\, \omega,$$

wenn man die eckige Klammer mit ω bezeichnet.

Um die wirkliche Temperatur t bzw. T zu erhalten, sind an ϑ' gewisse Korrektionen anzubringen. Sie entstehen dadurch, daß sich 1. der Einfluß des schadlichen Raumes mit der Temperatur t andert (wobei zunächst $t' = t_s = 20$ und $k = 0$ gesetzt wird), 2. daß sich das Volumen des Gefäßes infolge thermischer Ausdehnung und 3. infolge der elastischen Dehnung ändert. Nimmt man zunachst auf diese drei Punkte der Reihe nach einzeln Rücksicht, so mögen, der obigen Bezeichnungsweise entsprechend, die betreffenden absoluten Temperaturen ϑ_ν, ϑ_γ, $\vartheta_\varkappa$ genannt werden.

1. Man findet dann

$$\vartheta_\nu = \frac{\vartheta' - \vartheta\nu}{1 - \vartheta\nu\beta}$$

oder

$$\Delta_1 = \vartheta_\nu - \vartheta' = -\vartheta\nu + (\omega - \nu)\vartheta[\vartheta\nu\beta + \vartheta^2\nu^2\beta^2 + \vartheta^3\nu^3\beta^3 + \cdots] \quad (46)$$

2. Für den Fall einer linearen Funktion zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten und der Temperatur ($\gamma = a + bt$) erhält man für ϑ_γ folgende Beziehung:

$$\left(\vartheta_\gamma - \frac{1}{\beta}\right)^2 + \frac{\vartheta a - 1}{\vartheta b}\left(\vartheta_\gamma - \frac{1}{\beta}\right) = \frac{1}{\vartheta b}\left[\frac{1}{\beta} - \vartheta\omega\right]$$

oder, wenn man die quadratische Gleichung auflöst und die Wurzel entwickelt:

$$\vartheta_\gamma - \vartheta' = \frac{\vartheta a\left(\vartheta\omega - \frac{1}{\beta}\right)}{1 - \vartheta a} + \frac{\vartheta b\left(\vartheta\omega - \frac{1}{\beta}\right)^2}{(1 - \vartheta a)^3} + \frac{2\vartheta^2 b^2\left(\vartheta\omega - \frac{1}{\beta}\right)^3}{(1 - \vartheta a)^5} - \cdots$$

Läßt man das dritte Glied fort, so begeht man, selbst wenn man die verhältnismäßig sehr große Ausdehnung von Platin annimmt, für $t = 450^0$ einen Fehler von $0{,}003^0$ und für $t = 1750$ einen Fehler von $1{,}0^0$. Dies sind Größen, die praktisch nicht mehr in Betracht kommen. Da ferner ϑa selbst im ungünstigsten Falle 0,02 nicht erreicht und es stets genügt, die Differenz $\vartheta_\gamma - \vartheta'$ auf einige Tausendstel ihres Betrages richtig zu berechnen, so ist es ferner erlaubt, die Quotienten zu entwickeln und die dabei entstehenden dritten Glieder fortzulassen. Das Resultat ist

$$\left.\begin{aligned}\Delta_2 = \vartheta_\gamma - \vartheta' = -\vartheta\left[\frac{a}{\beta} - \frac{b}{\beta^2}\right] + \vartheta^2\left[a\omega - \frac{a^2}{\beta} - \frac{2b\omega}{\beta} + \frac{3ab}{\beta^2}\right] \\ + \vartheta^3\left[a^2\omega + b\omega^2 - 6\frac{ab\omega}{\beta}\right] + \vartheta^4 3ab\omega^2\end{aligned}\right\} \quad (47)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich erheblich, wenn der Ausdehnungskoeffizient konstant ist, d. h. $\gamma = a$ oder $b = 0$ ist.

3. Der Druckkoeffizient ist wegen seiner Kleinheit von geringem Einfluß. Man darf deshalb $p = P = P_0(1 + \beta t) = P_0\beta\vartheta$ setzen und erhält also

$$\vartheta_\varkappa = \vartheta\left[\omega + \varkappa P_0\beta\left(\vartheta - \frac{1}{\beta}\right)\right].$$

oder

$$\Delta_3 = \vartheta_\varkappa - \vartheta' = -\vartheta\varkappa P_0 + \vartheta^2\varkappa\beta P_0 \quad . \; . \; . \; . \quad (48)$$

Dies sind die ständigen Korrektionen von ϑ', die, außer von konstanten Größen, nur von ϑ bzw. von der Ablesung A abhängen

Sie sind in vollem Betrage bei jeder Beobachtung anzubringen, solange es sich um dieselbe Füllung des Gasthermometers handelt.

Die von Fall zu Fall wechselnden Korrektionen sind ebenfalls drei an der Zahl, sie mögen mit den Ziffern 4 bis 6 bezeichnet werden. Sie entstehen dadurch, daß 4. die Temperatur t' der Quecksilbersäule, 5. die Temperatur t_s des schädlichen Raumes von 20° verschieden sind und daß 6. k nicht $= 0$ ist. Aus diesen drei Gründen ist ϑ' zu erhöhen um den Betrag

$$\varDelta_4 = \vartheta_q - \vartheta' = -q(t' - 20)\,\vartheta \quad \ldots\ldots \quad (49)$$

$$\varDelta_5 = \vartheta_\tau - \vartheta' = -\tau(t_s - 20)\,\vartheta^2 \beta \nu \quad \ldots \quad (50)$$

$$\varDelta_6 = \vartheta_\varrho - \vartheta' = +\varrho k \vartheta^2 \beta \nu \quad \ldots\ldots\ldots \quad (51)$$

In den beiden letzten Fällen 5 und 6, wo es sich um die sehr kleinen Größen $\tau\nu$ und $\varrho k.\nu$ handelt, sind ähnliche Kürzungen wie in Fall 3 gestattet.

Die gesuchte Temperatur t des Gasthermometers ist in aller Strenge durch den Ausdruck

$$t = \vartheta' + \sum_{n=1}^{n=6} \varDelta_n - \frac{1}{\beta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (52)$$

gegeben.

Für den praktischen Gebrauch dieser Formel ist es vorteilhaft, alle Glieder, welche nur von ϑ und also von der Ablesung A abhängen oder konstant sind, zusammenzufassen. Bezeichnet man sie mit $f(A)$ und die in $\varDelta_4$, $\varDelta_5$, $\varDelta_6$ auftretenden Faktoren mit c_1, c_2, c_3, so hat man $t = f(A) + c_1(t' - 20) + c_2(t_s - 20) + c_3 k$ oder, wenn eine größere Zahl von Ablesungen in der Nähe eines Wertes A_m liegt:

$$t = f(A_m) + \frac{\partial f(A_m)}{\partial A}(A - A_m) + c_1(t' - 20) + c_2(t_s - 20) + c_3 k$$

Dabei ist, wie aus den Ausdrücken $\varDelta_1$, $\varDelta_2$, $\varDelta_3$ hervorgeht,

$$f(A) = h_1 A^4 + h_2 A^3 + h_3 A^2 + h_4 A - \frac{1}{\beta};$$

die völlig konstanten Faktoren h_1 bis h_4, sowie die von A abhängigen c_1 bis c_3 sind aus den Konstanten des Gasthermometers zu berechnen. Damit ist ein zuverlässiger Weg zur Ableitung von $f(A)$ gegeben. Für die wenig veränderlichen Koeffizienten der übrigen Glieder berechnet man zweckmäßig eine kleine Tabelle, mit deren Hilfe man sodann, etwa bei Verwendung eines Rechenschiebers in der Lage ist, die gesuchte Temperatur sehr leicht zu ermitteln [vgl. F. Henning [6]].

Einfluß der Korrektionen auf die Temperaturmessung. Von Interesse ist nun die zahlenmäßige Größe der einzelnen Korrek-

tionen, von denen zunächst das schädliche Volumen sowie di thermische und elastische Ausdehnung betrachtet werden möger Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden. 1. Der Koeffizient β wir von den einzelnen Korrektionen nicht beeinflußt. Das trifft zu, wen man für β einen völlig fehlerfreien Wert einsetzt, den man etw aus einwandfreien anderweitigen Messungen oder aus einer richtige Zustandsgleichung entnimmt. Die gesuchten Korrektionen sind dan mit großer Näherung durch die Ausdrücke Δ_1 bis Δ_8 gegeben, be deren Ableitung nur auf Änderungen in der Größe P/P_0 Rücksich genommen ist. Irgend einer dieser Ausdrücke Δ_n läßt sich als Gleichung (36) entsprechend, darstellen durch

$$\Delta_n = \vartheta_n - \vartheta' = t_n - t' = \frac{1}{\beta}\Delta\left(\frac{P}{P_0} - 1\right).$$

2. Wird das selbst beobachtete β verwendet, so ist außerdem di Änderung von β zu beachten, und die Größen Δ_n sind um de Betrag $t\frac{\Delta\beta}{\beta}$ zu verringern, wobei der Quotient $\frac{\Delta\beta}{\beta}$ aus der Tabelle zu entnehmen ist.

Es kann hier nur auf die ungefähre Größe der Zahlen ar kommen, da die genauen Werte von Fall zu Fall wechseln. E genügt darum, $\omega = 1$ zu setzen, was stets nahe zutrifft, und ferne nur die ersten Glieder der oben abgeleiteten Gleichungen zu be rücksichtigen. Bezeichnet man die so abgekürzten Größen für de Fall 1 wie oben mit Δ_1 bis Δ_8 und für den Fall 2 entsprechen mit Δ'_1 bis Δ'_8, so erhält man:

1. Einfluß des schädlichen Volumens

$$\Delta_1 = \frac{T.t}{292}\cdot\frac{v}{V_0}; \quad \Delta'_1 = \frac{t}{292}\left(t - 100\right)\frac{v}{V_0};$$

2. der thermischen Ausdehnung

$$\Delta_2 = T.t(a + bt); \quad \Delta'_2 = t(t - 100)[a + b(t + 373)];$$

3. der elastischen Ausdehnung

$$\Delta_3 = T.t\frac{\varkappa P_0}{273}; \quad \Delta'_3 = t(t - 100)\frac{\varkappa P_0}{273}.$$

Der Tabelle 3 sind die Zahlen

$$\frac{v}{V_0} = 0{,}01; \quad \varkappa = 10^{-7}; \quad P_0 = 1000\,\mathrm{mm}$$

zugrunde gelegt.

Tabelle 3.

Ständige Korrektionen des Gasthermometers in Grad.

Temp t	Schädliches Volumen $v/V_0 = 0{,}01$		Thermische Ausdehnung Pt-Ir		Glas 59^{III}		Quarzglas		Elastische Ausdehnung $\varkappa = 10^{-7}$	
	Δ_1	Δ'_1	Δ_2	Δ'_2	Δ_2	Δ'_2	Δ_2	Δ'_2	Δ_3	Δ'_3
− 270	− 0,03	+ 3,4							−0,00	+0,04
− 200	− 0,50	+ 2,1							−0,01	+0,02
− 191	− 0,54	+ 1,9	− 0,38	+ 1,4	−0,22	+0,78	+0,01	−0,04	−0,01	+0,02
− 100	− 0,59	+ 0,69							−0,01	+0,01
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
+ 100	+ 1,3	0,00	+ 0,92	0,00	+0,61	0,00	+0,06	0,00	+0,01	0,00
+ 200	+ 3,8	+ 0,69	+ 2,4	+ 0,54	+1,7	+0,38	+0,15	+0,03	+0,03	+0,01
+ 500	+13	+ 6,9	+10	+ 5,7	+7,3	+4,0	+0,63	+0,32	+0,14	+0,07
+1000	+44	+31	+37	+27			+2,1	+1,5	+0,47	+0,33
+1500	+91	+72	+82	+68					+0,98	+0,77

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß durchaus nicht, wie fälschlich häufig angenommen, unter allen Umständen der Einfluß des schädlichen Volumens um so geringer wird, je tiefer die zu messende Temperatur liegt. Ferner erkennt man, daß für hohe Temperaturen Fall 2, für tiefe dagegen Fall 1 günstiger ist, d. h. einen geringeren Grad von Genauigkeit in der Kenntnis der Korrektionsgrößen erfordert. Sieht man von dem quadratischen Gliede des Ausdehnungskoeffizienten ab, d. h. setzt man $b = 0$, so ergeben vorstehende Formeln, daß beide Fälle zu numerisch gleichen (aber mit entgegengesetztem Vorzeichen versehenen) Werten führen, wenn $(t + 273) = -(t - 100)$ ist, d. h. für $t = -86{,}5^0$. Für Beobachtungen oberhalb dieser Temperatur ist es also vorteilhafter, das selbst beobachtete β für die Rechnung zu verwenden, auch wenn es mit gewissen Fehlern, die aus Unsicherheiten in der Bestimmung von ν, γ, $\varkappa$ hervorgehen, behaftet ist. Für ganz tiefe Temperaturen dagegen setzt man besser ein völlig richtiges β ein.

Die einzige der aufgeführten Korrektionen, die sich in gewissen Grenzen willkürlich verändern läßt, ist diejenige des schädlichen Volumens. Wenn man auch den schädlichen Raum selbst nicht unter einen bestimmten Betrag herabsetzen kann (etwa 1 ccm), ohne den Kapillarkräften des Quecksilbers einen zu großen Einfluß einzuräumen, so kann man doch einen günstigen Erfolg erzielen, wenn man das Volumen des Gefäßes, das im Nenner des Ausdrucks für Δ_1 steht, groß wählt.

Für Messungen zwischen 0 und 100° hat man Gefäße bis zu 1000 ccm Inhalt verwendet, so daß auf diese Weise $\frac{v}{V_0}$ leicht $= 0{,}001$ zu machen ist. In hohen und tiefen Temperaturen, wo man nur kleine Räume gleichmäßig temperieren kann, muß man sich aber mit sehr viel kleineren, oft nur wenige Kubikzentimeter großen Gefäßen begnügen. Zur Messung sehr tiefer Temperaturen kann es in diesem Falle vorteilhaft sein, das schadliche Volumen oder direkt den Quotienten v aus den Beobachtungen bei 100° zu berechnen und den Koeffizienten β aus Bestimmungen mit einem großeren Gefäße zu entlehnen (vgl. § 13).

Die Korrektionen Δ_4, Δ_5, Δ_6 sind, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht, in erster Näherung mit einem Ausdruck der Form

$$\Delta_n = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\Delta P}{P_0}\right)$$

gleichwertig.

Mit Hilfe der Gleichung (36a) findet man den Einfluß auf die Temperatur t. Setzt man fur Δ_n den Wert der Gleichung (49) ein so ersieht man, daß systematische Fehler in der Temperaturbestimmung der Quecksilbersäule gänzlich herausfallen. Es kommt aber mehr auf die zufälligen Fehler an, deren Größe, auch bezüglich der Temperatur t_s und der Veranderung ϱk des schädlichen Volumens annähernd durch Δ_n dargestellt werden. In Tabelle 4 sind sie für den Fall, daß $v = 0{,}01$, $t' = t_s = 20 + 1^0$, $\varrho k = 0{,}1$ ist, berechnet.

Tabelle 4.

Zufällige Korrektionen des Gasthermometers in Grad.

t	$-\frac{\Delta_4}{t'-20}$	$-\frac{\Delta_5}{t_s-20}$	$+0{,}1\frac{\Delta_6}{\varrho k}$
− 270	0,00	0,00	0,00
− 200	0,01	0,00	0,02
− 100	0,03	0,00	0,10
0	0,04	0,01	0,26
+ 100	0,06	0,02	0,48
+ 200	0,09	0,04	1,18
+ 500	0,12	0,07	2,06
+ 1000	0,20	0,19	5,6
+ 1500	0,28	0,37	10,8

Von den zufälligen Korrektionen kann also diejenige, welche durch Veränderung des schädlichen Volumens hervorgerufen wird, von recht beträchtlichem Einfluß auf das Resultat sein. Es ist be

spielsweise $\varrho k = 0{,}1$, wenn bei $v = 1$ ccm die Quecksilberkuppe im kurzen Schenkel, dessen Durchmesser zu 1,5 cm angenommen ist, ihre Hohe um 0,7 mm verändert.

B. Das Gasthermometer konstanten Druckes.

§ 16. Allgemeines.

Die Hauptformeln für das Gasthermometer konstanten Volumens [Gleichung (36) und (37)] sind im Prinzip auf das Thermometer konstanten Druckes übertragbar, wenn man die Drucke P durch die Volumina V ersetzt. Es ist hierbei indessen notwendig, daß sich die ganze Gasmasse, deren Druck konstant bleiben soll, auch bei allen Messungen auf der gleichen Temperatur befindet. Praktisch ist dies nicht ausführbar, da man gleichzeitig auch die Sperrflüssigkeit der wechselnden Temperatur aussetzen müßte, was wegen ihres Dampfdruckes zu großen Unsicherheiten Anlaß geben wurde.

Deshalb kann man das Volumen nicht als Maß fur die Temperatur verwenden. Unter den Bedingungen, wie sie das Gasthermometer konstanten Druckes stellt, ist das Volumen der Dichte D des Gases umgekehrt proportional. Führt man diese Größe, welche leichter als das Volumen beobachtet werden kann, ein, so erhält man als Fundamentalgleichungen folgende Ausdrücke:

$$D_0 = D(1 + \alpha t) \quad \ldots \quad (53)$$

und

$$t = \frac{100 D_{100}}{D} \cdot \frac{D - D_0}{D_{100} - D_0} = \frac{D_0}{\alpha D} - \frac{1}{\alpha} \quad \ldots \quad (54)$$

wobei

$$\alpha = \frac{D_0 - D_{100}}{100 D_{100}} \quad \ldots \quad (55)$$

Es ist ersichtlich, daß es nicht darauf ankommt, die Dichten D direkt zu messen, sondern, daß es genügt, die Verhältnisse $\frac{D}{D_0}$ und $\frac{D_{100}}{D_0}$ zu kennen. Man kann diesen Umstand dadurch berücksichtigen, daß man $D_0 = 1$ setzt.

Die Abhängigkeit der Temperatur t von den Dichten ergibt sich folgendermaßen:

$$dt = \frac{1}{\alpha}\left[(1 + \alpha t)\frac{dD_0}{D_0} - (1 + \alpha t)^2 \frac{dD}{D_0} - t\, d\alpha\right] \quad \ldots \quad (56)$$

und da

$$d\alpha = \frac{(1 + 100\alpha)}{100}\,\frac{dD_0}{D_0} - \frac{1}{100}(1 + 100\alpha)^2 \frac{dD_{100}}{D_0} \quad \ldots \quad (57)$$

so ist auch

$$dt = \frac{1}{\alpha}\left[\frac{dD_0}{D_0} \cdot \frac{100 - t}{100} + \frac{dD_{100}}{D_0}(1 + 100\alpha)^2 \frac{t}{100} - (1 + \alpha t)^2 \frac{dD}{D_0}\right] \quad (58)$$

Hieraus ersieht man, daß die Empfindlichkeit des Thermometers

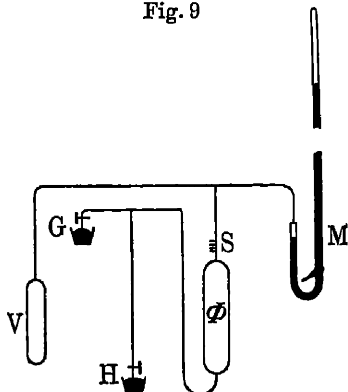
$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\frac{\alpha D_0}{(1+\alpha t)^2} = -\frac{273 D_0}{T^2}$$

ist, und also nicht, wie bei dem Instrument konstanten Volumens konstant bleibt, sondern mit wachsender Temperatur sehr schnell abnimmt. Für tiefe Temperaturen wird die Empfindlichkeit sehr groß, doch ist in diesem Bereich das Thermometer konstanten Druckes wegen seiner starken Abweichung von der thermodynamischen Skala (siehe § 22) ungünstig.

§ 17. Methode von Callendar und Chappuis.

1. Callendar[3]) und Eumorfopoulos[1]) haben die Methode des Gasthermometers konstanten Druckes zu großer Vollkommenheit ausgebildet. Das dabei zur Anwendung gelangende Prinzip ist folgendes. Das Volumen V (Fig. 9) ist das eigentliche Gasthermometergefäß, sein Rauminhalt muß genau bekannt sein. Durch eine Kapillare steht es mit einem Zusatzgefäß Φ in Verbindung, das ständig auf derselben bekannten Temperatur, etwa 0°, gehalten wird. In Φ ist Quecksilber enthalten, das man bei H ausströmen und bei G einsaugen läßt, je nachdem die Temperatur von V steigt oder fällt. Hat auch V die Temperatur 0°, so möge sich der Meniskus des Quecksilbers auf der Skala bei S befinden. Die ganze Masse des Gases ist dann, abgesehen von der Kapillare, im Hauptgefäß enthalten. Durch Wägung des ausgeflossenen Quecksilbers läßt sich ermitteln, welcher Bruchteil der Gasmasse bei der Temperatur t sich außerhalb des Gefäßes V befindet und in welchem Verhältnis sich die Gasdichte verändert hat. (Die ausführliche Rechnung s. weiter unten.) Der konstant zu haltende Druck des Gases wird durch das vom Atmosphärendruck unabhängige Barometer M kontrolliert. Statt des Barometers kann man ein Differentialmanometer verwenden, dessen Kuppen immer auf gleiche Höhe einzustellen sind, wenn man an den zweiten Schenkel eine abgeschlossene Gasmenge von konstanter Temperatur (0°) und gleichem Druck wie im Gas-

Fig. 9



thermometer (1 Atm.) setzt. Weitere Vorteile ergeben sich, wenn man die Gasmassen auf beiden Seiten des Differentialmanometers und, abgesehen vom Volumen V, die Gestalt der Gefäße und die Temperatur ihrer korrespondierenden Teile (Verbindungsrohre usw.) einander möglichst gleich macht.

2. Chappuis hat eine etwas andere Anordnung gewählt, die nur erlaubt in der Nähe ganz bestimmter, vorher festzusetzender Temperaturen, zu beobachten, dafür aber den Vorteil besitzt, daß das Thermometer konstanten Druckes mit demjenigen konstanten Volumens kombiniert werden kann. Von diesem letzteren Instrument unterscheidet es sich durch die Zusatzvolumina, von denen schon oben, § 13, gelegentlich der Bestimmung des schädlichen Raumes gesprochen ist. Man denke sich in Fig 5 statt der Ampulle A eine größere Zahl von Zusatzvolumina, die alle durch kapillare Zwischenstücke miteinander verbunden sind und deren Rauminhalt $a_1 . V$; $a_2 V$; $a_3 . V$ usw. sei. Hält man nun das Manometer stets auf gleicher Höhe, indem man, je nach der Temperatur, durch Regulieren mit dem Reservoir R' mehr oder weniger Gas in die Ampullen treten läßt, so ist die Möglichkeit der Temperaturmessung gegeben, sobald das Gas bis in eines der geteilten und seinen Dimensionen nach bekannten kapillaren Zwischenstücke tritt. Man kann also nur Temperaturen messen, deren absoluter Betrag

$$\frac{273}{1-a_1}; \quad \frac{273}{1-a_1-a_2}; \quad \frac{273}{1-a_1-a_2-a_3} \text{ usw.}$$

ist, wenn für $t = 0^0$ alle Ampullen mit Quecksilber gefüllt sind und die Temperatur der Ampullen stets 0^0 beträgt.

3. Berechnung der Korrektionen. Es werde bezeichnet mit

$V = V_0(1 + \gamma t)$ das Volumen des Hauptgefäßes bei der Temperatur t, wobei γ der früher $a + bt$ genannte mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und t^0 sei.

Φ_t das gleichzeitig im Zusatzgefäß befindliche Gasvolumen, dessen Temperatur stets 0^0 sei; v_s das Gasvolumen in den Verbindungskapillaren, dessen Temperatur mit t_s bezeichnet werde.

p der in Millimeter Quecksilber gemessene Druck des Gases, der bei allen Beobachtungen möglichst konstant zu halten ist.

ϱ_0 die Dichte des Gases bei 0^0 und 1 Atm Druck, M seine gesamte Masse, M' seine im Gefäß V befindliche Masse. Dann kann man, wenn $t_s = 20^0$, ähnlich wie in § 10 setzen

$$M = \frac{\varrho_0 p}{760}\left[V_0 + \Phi_0 + \frac{v_s}{1 + \alpha 20}\right].$$

Ist t_s nicht genau 20°, so möge das abgelesene Volumen Φ entsprechend korrigiert und der so korrigierte Wert mit Φ_0 bezeichnet werden.

Befindet sich das Hauptgefäß auf der Temperatur t und wird gleichzeitig der Druck $p + \varDelta p$ abgelesen, so ist

$$M' = M - \frac{\varrho_0 (p + \varDelta p)}{760} \left[\Phi_t + \frac{v_s}{1 + \alpha t_s} \right]$$

oder unter Vernachlässigung kleiner Glieder höherer Ordnung:

$$M' = \frac{\varrho_0 p}{760} \left[V_0 - (\Phi_t - \Phi_0) + \frac{v_s (t_s - 20) \alpha}{(1 + 20\alpha)^2} - \frac{\varDelta p}{p} \Phi_t \right].$$

Die Dichte des Gases im Hauptgefäß ist $\frac{M'}{V}$. Dies gilt für den Druck $p + \varDelta p$. Durch Reduktion auf den Druck p ergibt sich die Dichte zu

$$\frac{M'}{V} \frac{p}{p + \varDelta p} = \frac{M'}{V} \left(1 - \frac{\varDelta p}{p} \right).$$

Führt man nun die Bedingung ein, daß bei $t = 0°$ die Gasdichte $= 1$ ist, d. h. setzt man $\frac{\varrho_0 p}{760} = D_0 = 1$, so erhält man

$$D = \frac{1}{1 + \gamma t} \left[\left(1 - \frac{\Phi_t - \Phi_0}{V_0} \right) \left(1 - \frac{\varDelta p}{p} \right) + \frac{v_s}{V_0} \frac{(t_s - 20)\alpha}{(1 + 20\alpha)^2} - \frac{\varDelta p}{p} \frac{\Phi_t}{V_0} \right] \quad (59)$$

Wesentlich bestimmt wird die Größe D durch den Ausdruck

$$D' = 1 - \frac{\Phi_t - \Phi_0}{V_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (60)$$

Hieraus findet man, indem man zunächst für eine angenäherte Betrachtung $D' = D$ setzt und Gl. (53) (mit $D_0 = 1$) berücksichtigt,

$$dD = \frac{1}{V_0} \left[\frac{t}{T} \, dV_0 - d(\Phi_t - \Phi_0) \right]$$

oder mit Hilfe der Fehlergleichungen (56), (57) und (58).

$$d\alpha = -373 \frac{\alpha^2}{V_0} dV_0 + 1391 \frac{\alpha^2}{V_0} d(\Phi_{100} - \Phi_0)$$

$$dt = -\frac{\alpha t T}{V_0} dV_0 + \frac{\alpha T^2}{V_0} d(\Phi_t - \Phi_0) - \frac{t}{\alpha} d\alpha \quad \text{oder}$$

$$dt = -\frac{\alpha t}{V_0} (t - 100) dV_0 - 1391 \frac{\alpha t}{V_0} d(\Phi_{100} - \Phi_0) + \frac{\alpha T^2}{V_0} d(\Phi_t - \Phi_0).$$

Soll der Koeffizient α auf 10^{-4} seines Wertes genau sein, so darf $\frac{\varDelta V_0}{V_0}$ höchstens um $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ und $\frac{\varDelta(\Phi_{100} - \Phi_0)}{V_0}$ höchstens um $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ unsicher sein.

Die Dichte D, Gl. (59), kann man aus D', Gl. (60), ableiten, wenn man an dieser Große Korrektionen anbringt: 1. wegen der thermischen Ausdehnung, 2. wegen der Druckdifferenz $\varDelta p$, 3. wegen der von 20° abweichenden Temperatur des schadlichen Volumens v_s. Diese drei Korrektionen mogen mit $\varDelta_1 D$, $\varDelta_2 D$, $\varDelta_3 D$ bezeichnet werden. In erster Näherung ist

$$\varDelta_1 D = -\frac{1}{\alpha}\gamma\frac{t}{T}; \quad \varDelta_2 D = -\frac{\varDelta p}{p}\cdot\frac{V_0+\Phi_0}{V_0}$$

$$\varDelta_3 D = \frac{1}{315}\frac{v_s}{V_0}(t_s - 20).$$

Setzt man diese Größen in die Fehlergleichungen (56, 57, 58) ein, so mogen die zugehörigen Korrektionen von α und t mit $\varDelta\alpha$ und $\varDelta t$ bzw. $\varDelta t'$ bezeichnet werden, wobei sich $\varDelta t$ auf den Fall bezieht, daß α vollstandig richtig ist, und $\varDelta t'$ auf den Fall, daß für α die in $\varDelta\alpha$ ausgedruckten Korrektionen in Ansatz zu bringen sind.

Bezüglich der thermischen Ausdehnung erhalt man in vollständiger Übereinstimmung mit dem Thermometer konstanten Volumens (vgl § 14 und 15)

$$\frac{\varDelta\alpha}{\alpha} = 373\gamma; \; \varDelta t = Tt\gamma, \; \varDelta t' = t(t-100)\gamma.$$

Die Korrektionen wegen der Veränderlichkeit von p und t_s sind nicht systematischer, sondern zufalliger Natur. Man findet für sie

$$\frac{\varDelta\alpha}{\alpha} = 5{,}1\,\frac{\varDelta p}{p}\,\frac{V_0+\Phi_0}{V_0} \qquad \varDelta t = 0{,}0037\,T^2\,\frac{\varDelta p}{p}\,\frac{V_0+\Phi_0}{V_0}$$

$$\frac{\varDelta\alpha}{\alpha} = 0{,}016\,\frac{v_s}{V_0}(t_s-20) \qquad \varDelta t = 0{,}000012\,T^2\,\frac{v_s}{V_0}\,(t_s-20).$$

Ist $\Phi_0 = 0$ und soll α auf $^1/_{10000}$ seines Wertes und t bei 450° auf 0,04° sicher sein, so muß der Druck auf mindestens 0,00002 seines Betrages bekannt sein, also bei $p = 760$ mm auf 0,015 mm. Die Korrektion wegen der Temperatur des schädlichen Raumes ist etwa ebensogroß, wie beim Gasthermometer konstanten Volumens. Es ist, wenn man $\frac{v_s}{V_0} = 0{,}01$ und $t_s - 20 = 1$ setzt, $\frac{\varDelta\alpha}{\alpha}$ etwa 0,00016 und unter den gleichen Bedingungen bei $t = 450°$ $\varDelta t$ etwa 0,06°.

4. Vergleicht man das Gasthermometer konstanten Druckes mit dem Thermometer konstanten Volumens, so findet man, daß für Temperaturen unterhalb 500° das Thermometer konstanten Druckes vor dem anderen gewisse Vorzüge besitzt. Dieselben bestehen darin, daß beim Thermometer konstanten Druckes die Hauptkorrektion

wegen des schädlichen Volumens gänzlich fortfallt, da sich in den Verbindungskapillaren bei allen Temperaturen die gleiche Gasmenge befindet. Ferner braucht keine Rücksicht auf den Druckkoeffizienten des Gefäßes genommen zu werden, und die Temperatur der Quecksilbersaule ist leicht zu messen, da ihre Länge stets dieselbe bleibt. Man kann sie etwa, mit Ausschluß der Kuppe, mit einem gleichmäßig temperierten Flüssigkeitsbade umgeben. Schließlich ist zu erwahnen, daß die Bedingung des konstanten Druckes mit beliebiger Annäherung erfullt werden kann, wahrend bei dem anderen Thermometer die Bedingung konstanter Gasdichte unmoglich streng innezuhalten ist, weil mit wechselnder Temperatur das Gefaß sein Volumen ändert und der schädliche Raum andere Gasmengen enthält Die Nachteile des Gasthermometers konstanten Druckes liegen darin, daß seine Empfindlichkeit mit wachsender Temperatur rasch abnimmt, und daß es sehr genaue Volumenbestimmungen erfordert, die bei Gefaßen mit thermischer Nachwirkung nur schwer in ausreichender Weise durchgeführt werden konnen.

§ 18. Methode von D. Berthelot.

Eine besondere Methode, die Temperatur aus der Dichte des Gases zu bestimmen, ist von D. Berthelot[1]) angegeben worden. Ihr Vorzug besteht darin, daß die Ausdehnung der Hulle des Gasthermometers nicht in die Rechnung eingeht, ja daß man ein Gefaß im eigentlichen Sinne überhaupt nicht verwendet, und also auch durch seine Temperaturbestandigkeit nicht beschränkt wird. Andererseits bleibt aber die Genauigkeit der Methode gegen diejenige der anderen Anordnungen zurück, und die exakte Handhabung erfordert einige besonders schwer zu erfüllende Bedingungen.

Als Gas kommt nur Luft in Frage. Das Prinzip der Messung beruht darauf, daß sich der Berechnungsexponent n der Gase mit ihrer Dichte D verändert. Für flüssige und gasförmige Körper gilt in weiten Grenzen nach L. Lorenz[1]) und H. A. Lorentz[1])

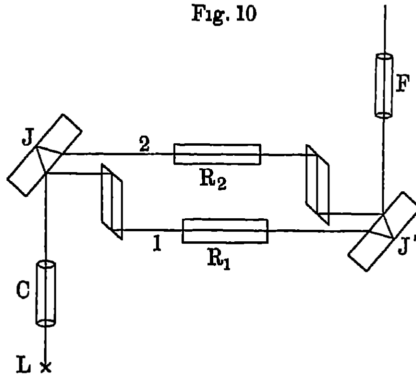
$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{D} = const$$

Ist n sehr wenig von 1 verschieden, wie bei den Gasen, so kann man statt dessen $\frac{n-1}{D} = const$ setzen. Dieser Ausdruck ist von Chappuis und Rivière[1]) durch Versuche an verschiedenen Gasen bis zu Drucken von 20 Atm. und zu Temperaturen von 180° experimentell bestatigt worden und kann für Atmosphärendruck bis zu sehr hohen Tempe-

raturen (doch darf keine Dissoziation des Gases eintreten) als richtig angenommen werden.

Die Messung geschieht folgendermaßen: Das von der Lichtquelle L (Fig. 10) ausgehende Strahlenbundel wird durch den Kollimator C parallel gemacht und fällt dann auf eine Jaminsche Platte J, um sich von hier aus in zwei Strahlen zu trennen, die durch zweimalige Totalreflexion des einen noch weiter voneinander entfernt werden. Der Strahl 1 durchläuft nun den Raum R_1, dessen Temperatur gemessen werden soll, Strahl 2 indessen ein durch Glasplatten verschlossenes Rohr R_2, das mit Luft konstanter Temperatur, aber von variablem Druck gefüllt ist. Sodann werden beide Strahlen ebenso, wie sie getrennt wurden, wieder vereinigt und im Fernrohr F zur Interferenz gebracht. Der Druck P des Gases im Rohr R_2 wird gemessen und so reguliert, daß keine Verschiebung der Interferenzstreifen bei einer Temperaturänderung von R_1 eintritt.

Fig. 10



Da man für n auch $\frac{\lambda}{\lambda'}$ setzen kann, wobei λ die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum, λ' diejenige im Medium bezeichnet, so folgt aus obiger Beziehung, daß bei gleicher Länge der Rohre R_1 und R_2 keine Verschiebung der Interferenzstreifen eintritt, wenn die Gasdichte in beiden Rohren die gleiche ist. Ist die Länge der Rohre der obigen Bezeichnung entsprechend l_1 und l_2, und nimmt man den einfachsten Fall, daß, außer im Rohr R_1, überall die Temperatur 0° herrscht, so ist

$$\frac{D}{D_0} = \frac{l_2}{l_1}\left(\frac{P}{P_0} - 1\right) + 1$$

Nun ist für Luft bei 0° und dem Druck 1 Atm. $n - 1 = 0{,}000292$. Es wandern also $\frac{l_2}{\lambda} \cdot 0{,}000292$ Streifen durch das Gesichtsfeld, wenn sich der Druck im Rohr R_2 um 760 mm ändert. Also ist mit der Anordnung, falls noch $^1/_{20}$ Streifenbreite beobachtet werden kann, eine Druckänderung von

$$\varDelta P = \frac{\lambda}{l_2} \frac{760}{0{,}000292} \cdot \frac{1}{20} = 1{,}3 \,.\, 10^5 \frac{\lambda}{l_2} \text{ mm Hg}$$

wahrnehmbar. Weiter ist, mit Rücksicht auf Formel (58), da $p_0 = 760$ mm, die noch meßbare Temperaturänderung

$$\varDelta t = \frac{T^2}{273}\frac{\varDelta D}{D_0} = \frac{T^2}{273}\frac{l_2}{l_1}\frac{\varDelta P}{P_0} = 0{,}63\,\frac{\lambda}{l_1}\,T^2.$$

Die Empfindlichkeit der Temperaturmessung ist um so größer, je kleiner λ und je größer l_1 ist. Wahlt man Licht mittlerer Wellenlänge, also $\lambda = 0{,}6\,\mu = 0{,}00006$ cm, und ist $l_1 = l_2 = 25$ cm, so findet man

$$\varDelta P = 0{,}31\text{ mm} \quad \text{und} \quad \varDelta t = 0{,}11^0 \text{ bei } t = 0^0$$
$$\text{und} \quad \varDelta t = 2{,}5^0 \text{ bei } t = 1000^0.$$

Nicht Rücksicht genommen ist bisher auf gewisse Korrektionen, die von beträchtlichem Einfluß sein können, aber schwer zu bestimmen sind. Es wurde vorausgesetzt, daß der geheizte Raum vollständig gleichmäßig erwärmt ist. Dies gelingt um so weniger, je hoher die Temperatur ist, da die Enden eines Heizrohres wegen der Ausstrahlung tiefere Temperaturen aufweisen als die Mitte. Diesem Übelstande kann man zum Teil dadurch begegnen, daß man in das heiße Rohr einige Zentimeter tief von beiden Enden her Rohre einschiebt, die durch Dämpfe bekannter Temperatur konstant temperiert werden.

D. Berthelot hat nach dieser Methode mit einer Genauigkeit von etwa 2° die Siedepunkte von Selen (690°), Cadmium (778°) und Zink (918°), sowie die Schmelzpunkte von Silber (962°) und Gold (1064°) bestimmt und ist zu Werten gekommen, die mit denen anderer Beobachter befriedigend übereinstimmen.

§ 19. Beobachtungsdaten der Ausdehnungskoeffizienten α.

Für die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α einiger Gase zwischen 0 und 100° sind folgende Werte beobachtet worden:

Tabelle 5. Ausdehnungskoeffizienten α.

Gas	P mm Hg	$100\,\alpha$	Gefäß	V_0 ccm	Autor	
Wasserstoff .	1000	0,366 00	Pt-Ir	1000	Chappuis[1])	1888
Stickstoff . .	1002	0,367 32	"	1000	"	1888
	1387	0,367 77	"	1000	"	1888
Luft . . .	1000	0,367 30	"	1000	"	1888
	1002	0,367 32	"	1000	"	1888
	760	0,367 08	Glas 16III	98	Eumorfopoulos[1])	1908

Den Spannungskoeffizienten entsprechend kann man setzen:

$$\alpha = 0{,}0036618 + A \, . \, P.$$

Für Wasserstoff ist $A = - \; 18 \, . \, 10^{-10}$,
für Stickstoff und Luft $A = + \, 113 \, . \, 10^{-10}$.

C. Reduktion der gasthermometrischen Angaben auf die thermodynamische Skala.

Die experimentellen Grundlagen fur die Berechnung der gasthermometrischen Korrektionen sind durch Beobachtungen der Isothermen oder des Joule-Thomson-Effektes gegeben. Die Verwendbarkeit dieser Beobachtungen wird wesentlich durch eine Zustandsgleichung des Gases erhoht. Der Bereich der experimentellen Grundlagen ist fast ausschließlich durch die Temperaturen 0 und 100° begrenzt. Will man die gasthermometrischen Korrektionen daruber hinaus berechnen, so kann dies geschehen, indem man die Gultigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustande annimmt, oder, indem man voraussetzt, daß die Zustandsgleichung, deren Konstanten zwischen 0 und 100° aus den vorliegenden Beobachtungen bestimmbar sind, auch jenseits dieser Grenzen gilt.

Kamerlingh Onnes[15]) weist darauf hin, daß man mit Hilfe der Isothermen, d. h. durch Extrapolation der gasthermometrischen Beobachtungen, auf unendlich kleinen Druck, möglicherweise zu anderen Temperaturen gelangen konnte als durch die Korrektionen, die aus dem Joule-Thomson-Effekt abgeleitet werden. Er unterscheidet darum die Avogadro- und Kelvin-Skala. Die Unterschiede, welche bisher praktisch nicht haben konstatiert werden konnen und von denen darum weiter nicht die Rede sein soll, konnen daher ruhren, daß mehratomige Gase im Zustande außerster Verdünnung dissoziiert sind, oder daß Gase von endlicher Dichte im absoluten Nullpunkte noch eine Restenergie besitzen. Keesom[2]) leitet aus der Quantentheorie für Helium normaler Dichte einen Nullpunktsdruck von 0,25 mm Hg ab.

§ 20. Prinzipien für die Berechnung der Reduktionen innerhalb der Beobachtungsgrenzen.

Die Isothermen. Man erhält dieselben, wenn man das Produkt $p\,v$ (Druck mal spezifisches Volumen) als Funktion des Druckes p auftragt (vgl. Fig. 11). AA' und BB' seien zwei solche Isothermen, die zu den Temperaturen $t = 0°$ und $t°$ gehoren. Allen Punkten der

Geraden $O'B'$, welche parallel OB verläuft, entspricht derselbe Druck $p_0 = OO'$, und allen Punkten auf $OA'B''$ dasselbe Volumen $v_0 = tg\,\varphi_0$. Ein Gasthermometer vom konstanten Druck p_0 hat also bei $t = 0^0$ das spezifische Volumen $v_0 = tg\,\varphi_0 = \frac{O'A'}{OO'}$ und bei t^0 das spezifische Volumen $v = \frac{O'B'}{OO'}$. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Gases zwischen 0 und t^0 ist somit gegeben durch die Beziehung $\alpha_0^t = \frac{1}{t}\,\frac{A'B'}{A'O'}$. Ganz entsprechend findet man den mittleren Spannungskoeffizienten eines Gasthermometers vom Anfangsdruck p_0 zu $\beta_0^t = \frac{1}{t}\,\frac{A'B''}{OA'}$. Für den Fall des idealen Gases, d. h. für $p_0 = 0$ bzw. $v_0 = tg\,\varphi_0 = \infty$, gehen beide Koeffizienten in $\gamma = \frac{1}{t}\,\frac{AB}{OA}$ über, eine

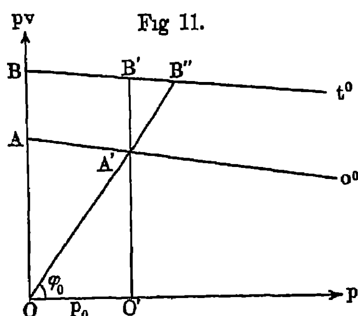


Fig 11.

Große, die, der Definition eines idealen Gasthermometers entsprechend (§ 1), unabhängig von der Temperatur ist. Solange die Drucke p_0 wie beim Gasthermometer, 1 oder 2 Atm. nicht überschreiten und die Temperaturen nicht unterhalb der kritischen liegen, darf man die Isothermen mit ausreichender Genauigkeit als geradlinig betrachten. Man führt zweckmäßig die Bedingung ein, daß für $p = 1$ Atm. und $t = 0^0$ das spezifische Volumen $v = 1$ ist. In Korrektionstermen darf dann $(pv)_0$, d. h. das für 0^0 geltende Produkt (pv) unabhängig vom Druck gleich 1 gesetzt werden, und man erhalt die Beziehungen

$$\frac{1+\alpha_0^t\,t}{1+\gamma t} = \frac{1-p_0\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_0}{1-p_0\,\frac{273}{T}\cdot\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_t} \quad . \; . \; . \quad . \quad (61$$

und

$$\frac{1+\beta_0^t\,t}{1+\gamma t} = \frac{1-p_0\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_0}{1-p_0\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_t} \quad . \; . \quad . \; . \; . \quad (62$$

Fur $t = 100^0$ sind α_0^t und β_0^t der direkten Beobachtung zugänglich Ist außerdem noch $\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_0$ beobachtet, so findet man $\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_{100}$, d

bei Vernachlässigung kleiner Größen hoherer Ordnung

$$p_0\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_t = \frac{\beta_0^t - \alpha_0^t}{\beta_0^t}$$

ist. Dadurch ist es moglich γ abzuleiten Ist ferner der Differentialquotient fur t^0 bekannt, so kann mit den Formeln (61) und (62) α_0^t und β_0^t für jedes beliebige t berechnet werden.

Mit einem Thermometer konstanten Druckes erhält man [vgl. Gleichung (2)] in der ublichen Weise die gasthermometrische Temperatur t_p aus der Gleichung

$$v = v_0\,(1 + \alpha_0^{100}\,t_p),$$

dagegen folgt die thermodynamische Temperatur t aus der Beziehung

$$v = v_0\,(1 + \alpha_0^t\,t)$$

Aus beiden ergibt sich

$$\frac{t_p}{t} = \frac{\alpha_0^t}{\alpha_0^{100}}$$

oder die Korrektion der gasthermometrischen auf die thermodynamische Temperatur

$$t_p - t = t\,\frac{\alpha_0^t - \alpha_0^{100}}{\alpha_0^{100}}.$$

Ganz entsprechend findet man fur das Thermometer konstanten Volumens

$$t_v - t = t\,\frac{\beta_0^t - \beta_0^{100}}{\beta_0^{100}}.$$

Nach Substitution der aus den Isothermen [Gleichung (61) und (62)] ermittelten Koeffizienten α_0^t und β_0^t erhalt man, wenn man $\frac{1}{\gamma} = 273$ setzt und kleine Großen zweiter Ordnung vernachlassigt,

$$t_p - t = 2{,}73\,p_0\left[(t-100)\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_0 - t\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_{100} + 100\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_t\right] \quad (63)$$

$$\left.\begin{aligned} t_v - t = p_0\Big[&2{,}73\,(t-100)\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_0 - 3{,}73\,t\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_{100} \\ &+ (273 + t)\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_t\Big]\end{aligned}\right\} \quad (64)$$

Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, daß $t_p - t$ und $t_v - t$ dem Anfangsdruck p_0 proportional sind. Die Differenzen verschwinden für $p_0 = 0$, für $t = 0$ und $t = 100$, sowie für den Fall, daß

$$\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_0 = \left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_{100} = \left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_t$$

ist. Zur praktischen Berechnung wird die Kenntnis dieser drei Differentialquotienten gefordert.

Für die Koeffizienten der Gasthermometer findet man mit der gleichen Genauigkeit wie Gleichung (63) und (64)

$$\alpha_0^{100} - \gamma = p_0 \left[\frac{273}{373}\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_{100} - \left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_0\right] \cdot \frac{1{,}367}{100} \quad \cdot \cdot (63\,a)$$

$$\beta_0^{100} - \gamma = p_0 \left[\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_{100} - \left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_0\right] \cdot \frac{1{,}367}{100} \quad \cdot \cdot \cdot (64\,a)$$

2. Der Joule-Thomson-Effekt. Die Thermodynamik liefert zwischen den absoluten Temperaturen T'_0 und T' eines Gasthermometers konstanten Druckes und den entsprechenden Temperaturen T_0 und T der thermodynamischen Skala die Beziehung [vgl. Gleichung (22)]

$$ln \frac{T}{T_0} = \int\limits_{T_0'}^{T'} \frac{d\,T'}{T' + \frac{T'_0 \mu' c'_p}{v_0}} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (65)$$

v_0 ist das spezifische Volumen des Gases bei 0°. μ' und c'_p bezeichnen den Joule-Thomson-Effekt und die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Druck, beide in der Skala der gasthermometrischen Temperatur T' gemessen.

Für kleine Drucke, wie sie beim Gasthermometer auftreten, ist μ' sowohl wie c'_p unabhängig vom Druck, und das Produkt $\mu' c'_p$ läßt sich als Funktion der Temperatur darstellen. Damit ist die Integration ausführbar. T_0 und T'_0 beziehen sich auf die Temperatur des schmelzenden Eises. T'_0 ist als reziproker Wert von α_0^{100} zu messen. T_0 aber muß rechnerisch ermittelt werden. Mit Hilfe der Gleichung (65) kann dies geschehen, indem man die Integration zwischen T'_0 und $T'_0 + 100$ ausführt. Dann ist die linke Seite $ln \frac{T_0 + 100}{T_0}$. Ist einmal T_0 bekannt, so läßt sich aus Gleichung (65) zu jedem T' das zugehörige T und also die Differenz $T' - T = t_p - t$ ermitteln, und zwar innerhalb der Temperaturgrenzen, für die $\mu' . c'_p$ als Funktion von T' gegeben ist.

Eine etwas einfachere Form der Gleichung (65) erhält man, wenn man das zweite Glied im Nenner des Integrals als klein gegen das erste ansieht, was bei kleinen Dichten und nicht zu tiefen Temperaturen zutrifft. Jenes Glied hat z. B. für $p = 1$ Atm. und für zweiatomige Gase den Wert $3{,}5\,\mu$, und μ ist von der Größenordnung 1°

pro Atmosphäre. Unter Vernachlässigung kleiner Größen höherer Ordnung erhält man

$$ln\frac{T}{T_0} = ln\frac{T'}{T_0'} - \frac{p_0}{R}\int_{T_0'}^{T'}\frac{\mu' c_p' \, dT'}{T'}$$

oder

$$t - t_p = T - T' = t_p\frac{T_0 - T_0'}{T_0} - T'\frac{p_0}{R}\int_{T_0'}^{T'}\frac{\mu' c_p' \, dT'}{T'} \quad . \; . \quad (66)$$

Den Vorzug leichter Integrierbarkeit besitzt vor Gleichung (65) folgender thermodynamisch streng gültiger Ausdruck, der für das Gasthermometer konstanten Druckes aus Gleichung (21) hergeleitet werden kann:

$$\frac{T'}{T_0'} - \frac{T}{T_0} = \frac{T}{v_0}\int_{T_0}^{T}\frac{\mu c_p \, dT}{T^2}.$$

Sein Mangel besteht darin, daß die Grenzen und das Argument des Integrals nicht in der gasthermometrischen, sondern in der thermodynamischen Skala ausgedrückt sind. Man kann also nur durch Anwendung von Näherungsverfahren zum Ziele gelangen.

Wie schon § 7 auseinandergesetzt, fehlen bisher alle experimentellen Grundlagen, um allein aus der inneren Arbeitsleistung des Gases die Korrektionen für das Thermometer konstanten Volumens zu ermitteln. Dies kann nur auf dem Umwege über eine Zustandsgleichung geschehen.

3. Verwertung der experimentellen Resultate mit Hilfe einer Zustandsgleichung. Führt man eine Zustandsgleichung der Form

$$pv = RT + p\left(b - \frac{a}{RT^n}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (67)$$

ein, wobei a, b, n Konstanten sind, so ist

$$\left(\frac{dpv}{dp}\right)_T = b - \frac{a}{RT^n} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (68)$$

und nach Gleichung (20)

$$\mu c_p = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = \frac{(n+1)a}{RT^n} - b \quad . \; . \; . \; . \quad (69)$$

Die Konstanten der Zustandsgleichung können also sowohl aus den Beobachtungen der Isothermen, als auch des Joule-Thomson-Effektes abgeleitet werden. Berthelot [Gleichung (32)] und andere Autoren setzen $n = 2$ und bestimmen dann nur a und b empirisch. Jedenfalls gelingt es auf diese Weise, den Differentialquotienten $\left(\frac{dpv}{dp}\right)_T$

nach Gleichung (68) als Funktion der Temperatur darzustellen un
also mit Hilfe der Gleichungen (63) bis (64a) die gasthermometrische
Korrektionen beider Arten von Thermometern ebenso wie die absolut
Temperatur des Eispunktes aufzufinden.

Diese Gleichungen gehen für $n = 2$ der Reihe nach über i

$$t_p - t = -p_0 \frac{a}{R} \frac{t(t-100)}{t+273} \left[1{,}701 \cdot 10^{-5} + \frac{0{,}002681}{t+273}\right] \quad (70$$

$$t_v - t = -0{,}9820 \cdot 10^{-5} p_0 \frac{a}{R} \frac{t(t-100)}{t+273} \quad (71$$

$$\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\alpha_0^{100}} = 0{,}008308 p_0 \frac{a}{R} - 273\, b p_0 \quad (7$$

$$\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\beta_0^{100}} = 0{,}006344 p_0 \frac{a}{R} \quad (7$$

§ 21. Erweiterung des Temperaturbereiches.

1. Es dient hierfür in erster Linie das Gesetz der korrespon
dierenden Zustände, das durch die Erfahrung gewonnen ist und au
sagt, daß die Eigenschaften der Gase völlig übereinstimmen, wen
man sie bei gleichen reduzierten Drucken und Temperaturen b
trachtet (vgl. § 8).

Das Gesetz der korrespondierenden Zustände gilt nicht m
aller Strenge. Immerhin ist es geeignet, ungefähre Werte für d
gesuchten Größen abzuleiten. Es folgt aus ihm

$$\left(\frac{d p v}{d p}\right)_T = v_0 \left(\frac{d \pi v}{d \pi}\right)_\theta \quad \text{und} \quad \mu = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_T = \frac{T_c}{p_c}\left(\frac{\Delta \theta}{\Delta \pi}\right)_\theta \quad (7$$

wobei $\frac{d\pi v}{d\pi}$ sowohl wie $\frac{\Delta\theta}{\Delta\pi}$ unabhängig von einem speziellen Ga
sind. Wenn nun die Isothermen und der Joule-Thomson-Effe
für Wasserstoff und Kohlensäure zwischen 0 und 100° beobacht
und die kritischen Größen gegeben sind, so kann man die univ
sellen Funktionen für die reduzierten Temperaturen $\theta = 0{,}9$ u
$\theta = 11$ finden. Stickstoff liefert entsprechend Daten für ein mittle
Gebiet. Berechnet man nun wieder rückwärts aus den universell
Funktionen die Neigung der Isothermen und den Joule-Thomso
Effekt für ein spezielles Gas, so kann dies für einen weiten Temp
raturbereich geschehen, z. B. für Wasserstoff von $T = 30$ l
$T = 373$ oder für Stickstoff von $T = 114$ bis $T = 1430$.

Von den kritischen Größen sind aus direkten Beobachtung
nur die kritische Temperatur und der kritische Druck bekan
letzterer indessen für Wasserstoff noch sehr mangelhaft, da er sow

zu 13 Atm. als zu 19,4 Atm. angegeben wird. Neuerdings hat Bulle[1]) den kritischen Druck des Wasserstoffes zu 11 Atm. und seine kritische Temperatur zu $T = 32^0$ gemessen.

Es sind hier folgende kritische Größen benutzt worden:

Tabelle 6. Kritische Größen.

	He	H_2	N_2	Ar	O_2	Luft	CO_2
T_c in Grad . .	5	33	127	151	155	133	304
p_c in Atm. .	2	13	34	48	50	39	73

Das kritische Volumen ist eine sehr unsichere Größe, die direkt nicht zu beobachten ist. Man kann es mit Hilfe der Youngschen Beziehung eliminieren, wodurch die Unsicherheit aber keineswegs verringert wird. Diese Beziehung sagt aus, daß ein Gas im kritischen Zustande ein spezifisches Volumen besitzt, das sich um einen konstanten Faktor C von dem spezifischen Volumen eines idealen Gases von gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleichem Molekulargewicht unterscheidet, so daß also $C = \frac{R\,T_c}{v_c p_c}$ ist. Für C nimmt D. Berthelot[4]) $\frac{32}{9} = 3{,}55$ an. Doch ist zu erwahnen, daß sich bei verschiedenen Gasen deutliche Abweichungen von dieser Zahl zeigen [vgl. Kuenen[2])]. Insbesondere scheint dies für einatomige Stoffe zu gelten, so ermittelten K. Onnes und Crommelin[2]) für Argon die Zahl $C = 3{,}28$.

Setzt man fest, daß $v = 1$ ist für $p = 1$ und $T = 273^0$, so erhalt man $R = \frac{1}{273}$ und also mit dem von Berthelot angenommenen C

$$v_c = 0{,}00103\ \frac{T_c}{p_c},$$

ferner

$$\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_T = 0{,}00103\ \frac{T_c}{p_c}\left(\frac{d\,\pi\,v}{d\,\pi}\right)_\theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (75)$$

2. Der Temperaturbereich für die Größen, welche zur Korrektion der Gasthermometer erforderlich sind, ist vielfach dadurch erweitert worden, daß man die Zustandsgleichung, deren Konstanten aus den Beobachtungen abgeleitet werden, auch außerhalb dieses Bereiches als gültig ansieht. Dies Verfahren beruht also auf reiner Extrapolation und verdient weniger Vertrauen als die Anwendung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände.

§ 22. Numerische Resultate.

Für die Wasserstoff- und Stickstoffthermometer sind die von den verschiedenen Autoren berechneten Reduktionen für die wichtigsten Temperaturen in Tabelle 7 zusammengestellt

Tabelle 7. Die Korrektionsgrößen $t - t_v$ und $t - t_p$

	Onnes, Braak, de Haas	Rose-Innes I	Rose-Innes II	Berthelot	Buckingham	Callendar I	Callendar II
Konstantes Volumen $p_0 = 1000$ mm							
a) Wasserstoff							
− 253	+ 0,13	—	—	+ 0,3	—	—	+ 0,11
− 193	+ 0,055	—	—	+ 0,06	—	+ 0,12	+ 0,029
− 183	+ 0,049	—	—	+ 0,05	—	+ 0,10	+ 0,025
− 100	+ 0,019	—	—	+ 0,008	—	+ 0,020	+ 0,005
+ 20	—	− 0,0007	− 0,0016	− 0,0005	—	− 0,0009	− 0,0003
+ 50	—	− 0,0009	− 0,0021	− 0,0005	—	− 0,0018	− 0,0004
+ 200	—	—	—	+ 0,003	—	+ 0,008	+ 0,002
+ 445	—	—	—	+ 0,016	—	+ 0,037	+ 0,012
b) Stickstoff						(Luft)	
− 193	—	—	—	+ 0,78	—	—	+ 0,42
− 183	—	—	—	+ 0,63	—	—	+ 0,37
− 100	—	—	—	+ 0,125	(− 0,059)	+ 0,130	+ 0,080
+ 20	—	− 0,0025	− 0,0025	− 0,0055	—	− 0,0061	− 0,0043
+ 50	—	− 0,0035	− 0,0037	− 0,0086	− 0,0014	− 0,0087	− 0,0059
+ 200	—	—	—	+ 0,046	+ 0,024	+ 0,047	+ 0,035
+ 445	—	—	—	+ 0,28	+ 0,17	+ 0,24	+ 0,18
+ 1000	—	—	—	+ 0,77	+ 0,73	+ 0,79	+ 0,65
Konstanter Druck $p = 1000$ mm							
a) Wasserstoff							
− 193	—	—	—	+ 0,19	+ 0,23	+ 0,65	+ 0,16
− 183	—	—	—	+ 0,14	+ 0,19	+ 0,50	+ 0,13
− 100	—	—	—	+ 0,022	+ 0,046	+ 0,066	+ 0,029
+ 20	—	− 0,0024	− 0,0024	− 0,0008	− 0,0025	− 0,0025	− 0,0013
+ 50	—	− 0,0033	− 0,0033	− 0,0010	− 0,0036	− 0,0034	− 0,0017
b) Stickstoff							
+ 20	—	− 0,0204	− 0,0166	− 0,017	− 0,014	− 0,016	− 0,018
+ 50	—	− 0,0285	− 0,0231	− 0,024	− 0,021	− 0,022	− 0,026
+ 445	—	—	—	+ 0,54	+ 0,52	+ 0,50	+ 0,64

Kamerlingh Onnes und Braak[1]) haben aus direkt beobachteten Isothermen die Korrektionen des Wasserstoffthermometers konstanten Volumens zwischen -100 und -217^0 entsprechend der Formel (64) abgeleitet. Sie maßen das Produkt pv bei $p = 1$ Atm.

und dann bei einer größeren Anzahl von Drucken oberhalb 30 Atm. Für die Isothermen berechneten sie analytische Ausdrücke, die pv als eine Funktion von $\frac{1}{v}$ darstellen. Aus ihnen ist die Neigung der Isothermen $\frac{d\,p\,v}{d\,p}$ für kleine Drucke abgeleitet Ebenso sind de Haas[1]) sowie Onnes und de Haas[1]) verfahren für Temperaturen zwischen -253 und -257^0. Die von ihnen gemessenen Produkte pv beziehen sich, um die Kondensation des Wasserstoffes zu vermeiden, auf Drucke unterhalb 1 Atm.

Die Isothermen von Helium hat Onnes[4,5]) zwischen $+100$ und -259^0 beobachtet. Daraus leitete er die Korrektionen für das Thermometer konstanten Volumens ($p_0 = 1000$ mm) bis -217^0 ab und fand sie bei dieser Temperatur zu etwa $+0{,}02^0$. Infolge eines Mangels der Beobachtungen, der auch bei der Ableitung des Spannungskoeffizienten β zum Ausdruck kommt (vgl. Tabelle 2), besitzt diese Zahl aber nur eine Sicherheit von etwa 50 Proz.

Rose-Innes[1,2]) berechnete die Korrektion der Wasserstoff- und Stickstoffthermometer zwischen 0 und 100^0 nach Gl. (63) und (64) unter Annahme der Zustandsgleichung

$$p\,v = R\,T - p\left[a_0 + \frac{a_1}{2\,T} + \frac{a_2}{3\,T^2}\right],$$

aus der folgt

$$\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_T = -\left[a_0 + \frac{a_1}{2\,T} + \frac{a_2}{3\,T^2}\right]$$

und mit Gl. (20)

$$\mu\,c_p = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2}.$$

Die drei Konstanten a_0, a_1, a_2 bestimmte er auf zwei verschiedene Weisen:

1. Zwei Gleichungen für $\mu\,c_p$ gewann er aus den von Joule und Thomson in der Nähe von 0 und 100^0 angestellten Beobachtungen, und eine Gleichung für $\frac{d\,p\,v}{d\,p}$ leitete er aus den Amagatschen[1]) Messungen der Isothermen bei Zimmertemperatur ab.

2. Für die beobachteten Daten wurden zuverlässigere Werte zugrunde gelegt: so für $\frac{d\,p\,v}{d\,p}$ die Messungen von Chappuis u. a. Die Ergebnisse von Joule und Thomson wurden nur als relativ richtig angesehen und ein Proportionalitätsfaktor q, der sie auf absolut

richtige Beträge korrigiert, mit Hilfe anderer experimenteller Resultate abgeleitet. Setzt man in Gl. (20) $\mu = q \cdot \mu''$, so ergibt sich nämlich

$$q = 73{,}2\, R\, \frac{d\alpha_0^{100}}{dp} \cdot \frac{1}{J},$$

wenn

$$J = \int\limits_{273}^{373} \frac{\mu''\, c_p\, dT}{T^2} \quad \text{ist.}$$

D. Berthelot[4]) ging von sämtlichen verfügbaren Werten $\left(\frac{d\,p\,v}{dp}\right)_T$ aus, deren Temperaturbereich er durch das Gesetz der korrespondierenden Zustände und Gleichung (75) erweiterte und führte die Reduktion auf die thermodynamische Skala ebenfalls mit den Gleichungen (63) und (64) durch. Unter Annahme des kritischen Druckes $p_c = 13$ Atm für Wasserstoff fand er auf rein empirischem Wege die universelle Gleichung

$$\left(\frac{d\,\pi\, v}{d\pi}\right)_\theta = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{6}{\theta^2}\right),$$

aus der für ein spezielles Gas

$$\left(\frac{d\,p\,v}{dp}\right)_T = \frac{T_c}{p_c}\left[0{,}000\,257 - 0{,}001\,54\, \frac{T_c^2}{T^2}\right] \quad \dots \quad (76)$$

folgt. Die Gestalt dieser Gleichung stimmt überein mit derjenigen von (68), wenn man $n = 2$ setzt, und man erhält also Gleichung (70) und (71) entsprechend

$$t - t_p = p_0\, \frac{T_c^3}{p_c}\, \frac{t\,(t-100)}{T}\left[2{,}628 \,.\, 10^{-8} + \frac{4{,}142 \,.\, 10^{-6}}{T}\right] \quad . \quad (77)$$

$$t - t_v = p_0\, \frac{T_c^3}{p_c}\; 1{,}517 \,.\, 10^{-8}\, \frac{t\,.\,(t-100)}{T} \quad \dots\dots \quad (78)$$

Es ist von Interesse, zu sehen, wie weit Gleichung (76) die vorhandenen Beobachtungen darstellt. Nebenstehende Zusammenstellung (Tab. 8) ist ein Auszug aus der entsprechenden Tabelle Berthelots. Als Einheit des Druckes gilt 1 Atm

Hieraus geht hervor, daß die berechneten Zahlen für $\frac{d\,p\,v}{dp}$ etwa auf eine Einheit in der vierten Stelle hinter dem Komma richtig sind, was einer Genauigkeit in pv von 0,01 Proz. entspricht. Die Zuverlässigkeit der Differenzen $t - t_p$ und $t - t_v$ hängt aber nur von dem zweiten Gliede der Gleichung (76) ab, da das erste sich voll-

Tabelle 8. $\left(\frac{d p v}{d p}\right)_T \cdot 10^5$.

Gas	t	Beobachter	Beob	Ber	Beob -ber
Wasserstoff . . .	100°	Chappuis[5])	+ 61	+ 64	− 3
	20	Schalkwijk[1])	+ 62	+ 62	0
	16	Leduc, Sacerdote[1])	+ 64	+ 62	+ 2
	0	Chappuis[5])	+ 58	+ 62	− 4
Stickstoff	100	„	+ 26	+ 29	− 3
	40	„	+ 5	+ 1	+ 4
	20	„	− 33	− 12	− 21
	16	Leduc, Sacerdote[1])	− 24	− 15	− 9
	0	Chappuis[5])	− 43	− 28	− 15
Kohlensäure .	100	„	− 314	− 316	+ 2
	40	„	− 509	− 493	− 16
	20	„	− 566	− 578	+ 12
	0	„	− 673	− 683	+ 10
	− 17,5	„	− 792	− 796	+ 4

ständig heraushebt. Für den Druck 1 Atm. und $t = 50^0$ bzw. für die reduzierte Temperatur θ ergibt sich das zweite Glied bei

Wasserstoff $\theta = 9{,}8$ zu 0,00004,
Stickstoff $\theta = 2{,}6$ „ 0,00089,
Kohlensäure $\theta = 1{,}1$ „ 0,0057.

Es ist also zu schließen, daß diese Größen und somit auch die abgeleiteten gasthermometrischen Korrektionen bei $\theta = 10$ nicht genauer als 100 Proz., bei $\theta = 2{,}5$ nicht genauer als 10 Proz., bei $\theta = 1$ nicht genauer als 2 Proz. sind

E. Buckingham[1]) bestimmte die Korrektion der Gasthermometer konstanten Druckes nach Gleichung (66) aus dem Joule-Thomson-Effekt. Er verwendete alle im Jahre 1907 verfügbaren Beobachtungen, die sämtlich zwischen 0 und 100° gelegen sind und erweiterte den Temperaturbereich mit Hilfe des Gesetzes der korrespondierenden Zustände. Für den reduzierten Joule-Thomson-Effekt fand er aus Messungen an Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Luft und Kohlensäure zwischen $\theta = 0{,}9$ und $\theta = 11{,}3$ die rein empirische Gleichung

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta \pi} = \frac{0{,}21}{\theta - 0{,}32} - 0{,}037.$$

Der kritische Druck des Wasserstoffes wurde hierbei zu 19,4 Atm. angenommen. Für ein spezielles Gas folgt

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T_0}{p_0} \cdot \left[\frac{0{,}21\, T_0}{T - 0{,}32\, T_0} - 0{,}037\right].$$

Dieser Ausdruck gibt die Beobachtungen, die der Verf. in der vierten Auflage von Landolt und Bornsteins Tabellen, S. 786, zusammengestellt hat, mit einer Genauigkeit von etwa 5 Proz. wieder Andere Ausdrucke fur μ, z. B. derjenige von Joule und Thomson, $\mu = \frac{M}{T^2}$ haben sich als ungeeignet erwiesen. Die spezifische Wärme c_p der Gase fur kleine Drucke, die in die Berechnung der gesuchten Korrektionen eingeht, ist mit ausreichender Genauigkeit uber weite Gebiete der Temperatur bekannt. Für hohe Temperaturen bis zu 1400° sind derartige Messungen z. B von Holborn und Henning[4]) an Stickstoff und Kohlensäure ausgeführt, bis herab zu —190° an verschiedenen Gasen in neuester Zeit von Scheel und Heuse[5]) Es ist keine Schwierigkeit, das Produkt μc_p als Funktion der Temperatur darzustellen und das Integral aufzulosen. Wesentlich ist die Kenntnis des Eispunktes T_0 in der thermodynamischen Skala, wie deutlich aus Gleichung (65) und (66) hervorgeht. Buckingham setzte $T_0 = 273{,}13$, wahrend die Rechnungen Berthelots den Wert 273,09 wahrscheinlich machen. Wenn man bedenkt, daß eine gleiche Unsicherheit von 0,04° auch den Beobachtungen von

$$T_0' = \frac{1}{\alpha}$$

innewohnen kann, so werden allein aus diesem Grunde die Korrektionen bei t^0 um etwa $0{,}0002\,t$, d. h. um 0,1° bei 500° unsicher. Buckingham versuchte auf möglichst den gleichen Grundlagen auch die Korrektion der Gasthermometer konstanten Volumens abzuleiten Er erreichte das Ziel auf einem Umwege, indem er Beobachtungen der Isothermen mit heranzog. Hat man nämlich ein Gasthermometer konstanten Volumens und eins konstanten Druckes, die beim Eispunkt den gleichen Druck p_0, also auch das gleiche spezifische Volumen v_0 besitzen, so gilt zwischen den an beiden abgelesenen Temperaturen t_v und t_p die Beziehung

$$t_p - t_v = t_v \frac{\beta_0^{100}}{\alpha_0^{100}} \left[\frac{\beta_0^{100} - \alpha_0^{100}}{\beta_0^{100}} - p_0 \left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_t\right].$$

Diese Differenz verschwindet für $t = 0$ und für $t = 100°$, da, wie § 20 gezeigt, die eckige Klammer fur $t = 100$ zu null wird. Für $\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_t$ setzte Buckingham nach dem Vorgange Berthelots den Gleichungen (68) und (76) entsprechend

$$\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_T = b - \frac{a}{R\,T^2}$$

und bestimmte die Konstanten b und $\frac{a}{R}$ aus den Chappuisschen Messungen an den Isothermen bei 0 und 100°. Da nun $t_p - t_v$ und andererseits aus dem Joule-Thomson-Effekt $t - t_p$ bekannt ist, so gilt das gleiche von $t - t_v$. Das Verfahren ist insofern sehr indirekt, als $t - t_v$ stets kleiner ist als $t_p - t_v$ ist und sich also genauer direkt aus der Neigung der Isothermen ermitteln läßt, als auf dem von Buckingham eingeschlagenen Umwege. Seine Berechnungen von $t - t_v$ haben deswegen keine große Bedeutung. Sie liefern für Stickstoff bei $-100°$ bereits einen unmöglichen Wert (verkehrtes Vorzeichen). Bei Wasserstoff, wo noch größere Fehler zu erwarten sind, hat er die Rechnung nicht durchgeführt.

Callendar[5]) legte seinen Berechnungen eine Zustandsgleichung zugrunde, deren Konstanten aus Beobachtungen zwischen 0 und 100° bestimmt wurden, die er aber auf ein weites Temperaturgebiet extrapolierte. Er verfuhr auf zwei verschiedene Weisen.

I. Er nahm die auch von Berthelot bevorzugte Zustandsgleichung (67) mit der Konstanten $n = 2$ an und leitete die Konstanten a und b aus den von Joule und Thomson für 0 und 100° gemessenen Temperatureffekten her.

II. Bestimmte er neben diesen beiden Konstanten auch n aus den Drosselversuchen an Wasserdampf, so ergab sich $n = 3{,}3$. Er nahm darum eine Abhängigkeit dieser Größe von dem Bau des Moleküls an und setzte für einatomige Gase $n = 0{,}5$, für zweiatomige $n = 1{,}5$, für Kohlensäure $n = 2{,}3$. Mit diesen Exponenten gelang es, gute Übereinstimmung zu erzielen, wenn er die Größen a und b einmal aus den Beobachtungen von Joule und Thomson und das andere Mal aus den Isothermen von Witkowski und Chappuis ermittelte. Unter den angegebenen Bedingungen zeigen indessen die Korrektionen für konstantes Volumen und einatomige Gase überall das entgegengesetzte Vorzeichen, wie man gewöhnlich annimmt, sie sind, da dies sehr unwahrscheinlich ist, nicht in die Tabelle aufgenommen.

Folgerungen aus der Quantentheorie. In Zusammenhang damit, daß Callendar für die Korrektion des Heliumthermometers konstanten Volumens in tiefen Temperaturen ein den üblichen Anschauungen entgegengesetztes Vorzeichen findet, sind einige Überlegungen Sackurs[1]) und Keesoms[2]) zu erwähnen, nach denen aus der Quantentheorie folgt, daß die Moleküle am absoluten Nullpunkt noch eine kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung besitzen.

Es müßte also die kinetische Energie im Vergleich zu den bisherigen Vorstellungen um ein additives Glied erhoht werden, das sich, besonders bei tiefer Temperatur, durch eine Druckerhohung des Gases bemerkbar macht. Hiernach besteht in der Tat die Moglichkeit, daß ein Helium- oder Wasserstoffthermometer in sehr tiefer Temperatur höher zeigt, als der thermodynamischen Skala entspricht. Eine experimentelle Prüfung dieser Folgerungen steht noch aus

Zusammenfassung. Zwischen 0 und 100° fuhren die verschiedenen Berechnungsmethoden zu Resultaten, die innerhalb der Grenzen der Gasthermometrie übereinstimmen. Größere Unterschiede sind besonders in tiefer Temperatur vorhanden, wo neue Isothermenmessungen dringend notwendig sind In dem ganzen Bereich von den tiefsten zu den hochsten Temperaturen verdienen die von D. Berthelot gegebenen Zahlen das großte Vertrauen. Sie sind in diesem Buche bei allen Reduktionen auf die thermodynamische Skala angewendet worden und nach den Formeln (77) und (78) fur Helium, Argon, Wasserstoff und Stickstoff und eine größere Anzahl von Temperaturen in Tabelle III des Anhanges zusammengestellt. Der Gasdruck p_0 bzw. p ist hierbei zu 1 Atm. angenommen Die Korrektionen sind fur jedes andere Gas und die gleichen Temperaturen einfach dadurch zu finden, daß man die zweite und dritte Spalte der Tabelle mit $\frac{T_c^3}{p_0}$ multipliziert. Dieser Quotient berechnet sich nach den Daten der Tabelle 6 folgendermaßen.

Tabelle 9. $\frac{T_c^3}{p_0} \cdot 10^{-5}$.

He	H_2	N_2	Ar	Luft	W_2
0,000 63	0,027 6	0,603	0,717	0,608	3,85

Hieraus ist ersichtlich, daß die Korrektionen für Luft und Stickstoff gleiche Größe besitzen.

Prufung der Berechnung an der direkten Beobachtung. Diese Prüfung ist dadurch moglich, daß verschiedene Gasthermometer bei der gleichen Temperatur miteinander verglichen werden. Die folgende Tabelle 10 enthalt hierüber einige Angaben, die auf p_0 bzw. $p = 1000$ mm umgerechnet sind. Die unter berechnet aufgeführten Zahlen sind nach D. Berthelot angegeben.

Tabelle 10. Vergleich verschiedener Gasthermometer.

Beobachter	Temperatur	Thermometer	Differenz beobachtet	Differenz berechnet
Chappuis[5]) . .	20	$H_2 t_p - H_2 t_v$	— 0,003	0,000
" . . .	40	" "	— 0,001	0,000
" . . .	20	$H_2 t_v - N_2 t_v$	— 0,005	— 0,005
" . . .	50	" "	— 0,008	— 0,008
" . . .	20	$H_2 t_v - N_2 t_p$	— 0,021	— 0,017
" . . .	50	" "	— 0,020	— 0,024
Travers, Senter, Jacquerod[1]) . .	— 253	$He\, t_v - H_2 t_v$	+ 0,21	+ 0,21
	— 183	" "	+ 0,11	+ 0,03
Holborn[1]) . .	— 190	$H_2 t_v - N_2 t_v$	+ 0,5	+ 0,8
Holborn u Henning[6])	+ 445	H_2 od $He\, t_v - N_2 t_v$	+ 0,16	+ 0,25

Die absolute Temperatur des Eispunktes. D. Berthelot leitete nach der oben angegebenen Methode [Gleichung (63a) und (64a)] aus den von Chappuis beobachteten Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten β und α, sowie den gleichfalls von diesem Autor beobachteten Differentialquotienten $\frac{d\,p\,v}{d\,p}$ für 0 und 100° folgende Werte von $\gamma = \frac{1}{T_0}$, d. h. der reziproken absoluten Temperatur des Eispunktes in der thermodynamischen Skala ab:

Die an Stickstoff in Platiniridium- und Glas- (verre dur) Gefäßen beobachteten Koeffizienten führen bei vier voneinander unabhängigen Reihen übereinstimmend zu dem Wert $100\,\gamma = 0{,}366\,18$. Für Wasserstoff stimmen die Resultate weniger gut überein. Drei voneinander unabhängige Bestimmungen liefern

$$100\,\gamma = 0{,}366\,25;\quad 0{,}366\,21 \text{ und } 0{,}366\,27.$$

Der am Stickstoff gewonnenen Zahl ist wegen der chemischen Indifferenz dieses Gases das größere Gewicht beizulegen. Die von Buckingham und anderen eingeschlagene Methode führt viel weniger direkt zum Ziel. Ihre Resultate haben darum nur einen geringen Grad von Sicherheit und kommen hier nicht in Betracht.

Hinzuzufügen ist noch der Wert von γ, den Kamerlingh Onnes und Braak[2]) aus dem Spannungskoeffizienten von Wasserstoff ($100\,\beta = 0{,}366\,27$ bei 1098 mm) und den Isothermen ableiteten, die sie an diesem Gas oberhalb 15 Atm. beobachteten. Sie fanden nach dieser Methode, die derjenigen von D. Berthelot ebenfalls zweifellos nachsteht, $100\,\gamma = 0{,}366\,17$.

Als der wahrscheinlichste Wert von 100γ ist somit 0,366 18 zu betrachten und die absolute Temperatur des Eispunktes also auf $T_0 = 273{,}09$ anzusetzen.

Es ist von Interesse, die an den Gasen ermittelten Koeffizienten α und β mit dem für den idealen Zustand gültigen Koeffizienten γ zu vergleichen.

Die Berthelotsche Zustandsgleichung ermöglicht die Koeffizienten α und β abzuleiten, wenn γ gegeben ist. Setzt man $\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)_T$ aus Gleichung (76) in die Gleichungen (63a) und (64a) ein, so erhält man

$$(\alpha - \gamma)\,10^7 = 172{,}2\,p_0 \frac{T_c^3}{p_c}\,10^{-5}\left[1 - \frac{5500}{T_c^2}\right]$$

$$(\beta - \gamma)\,10^7 = 131{,}5\,p_0 \frac{T_c^3}{p_c}\,10^{-5}.$$

Der Faktor a bzw. b in den Ausdrücken

$$100\,\alpha = 0{,}366\,18 + a p_0 \,.\, 10^{-5},$$
$$100\,\beta = 0{,}366\,18 + b p_0 \,.\, 10^{-5}$$

ergibt sich für den Fall, daß p_0 in Atmosphären gemessen wird, folgendermaßen

Tabelle 11. $(\alpha - \gamma) \,.\, 10^7$ und $(\beta - \gamma) \,.\, 10^7$ fur $p = 1$ Atm.

	Helium	Wasserstoff	Stickstoff	Argon
a	— 20	— 19	(+ 72) + 87	+ 93
b	+ 0,1	+ 3,6	(+ 79) + 96	+ 94

Die Werte von a und b stimmen außer bei Stickstoff mit den Beobachtungen gut uberein Fur dies Gas sind die berechneten Größen in Klammern geschlossen und diejenigen Zahlen hinzugefugt, die den Messungen von Chappuis entsprechen. Der Grund für diese Abweichungen liegt darin, daß die Berthelotsche Zustandsgleichung die Differentialquotienten $\left(\frac{d\,p\,v}{d\,p}\right)$ für Stickstoff nicht sehr gut darzustellen vermag und insbesondere den zu 0° gehörigen Quotienten beträchtlich zu groß ergibt (vgl. Tabelle 8).

Drittes Kapitel.
Sekundäre Thermometer.

Für den praktischen Gebrauch ist das Gasthermometer nicht geeignet, weil es nicht transportabel ist, eine umständliche Handhabung erfordert und nicht erlaubt, die Temperatur in einem eng begrenzten Raume zu messen. Man bedient sich darum sekundarer Thermometer, deren Angaben mit denjenigen eines Gasthermometers verglichen werden müssen.

Man unterscheidet im wesentlichen drei Arten sekundärer Thermometer: Flüssigkeitsthermometer, Widerstandsthermometer und Thermoelemente, die darauf beruhen, daß das Volumen der Flüssigkeit, der elektrische Widerstand eines Metalldrahtes oder die thermoelektrische Kraft einer Kombination zweier Metalle von der Temperatur abhängen.

Eine wesentliche Bedingung für die Brauchbarkeit der Thermometer ist strenge Reproduzierbarkeit, d. h. ihre Angaben mussen lediglich eine Funktion der Temperatur und nicht der Vorgeschichte des Instrumentes sein. Ferner wird geringe Tragheit gefordert, d. h sie müssen die Temperatur der Umgebung schnell annehmen. Zeigt zur Zeit τ_0 das Thermometer t_0^0 und besitzt der zu messende Körper die Temperatur t', so zeigt zur Zeit τ das Thermometer die Temperatur

$$t = t' - (t' - t_0)\, e^{-\frac{(\tau - \tau_0)}{a}}$$

an, wobei e die Basis der naturlichen Logarithmen und a die Tragheitskonstante des Thermometers bedeutet. Die Konstante a kann man bestimmen, wenn man die Temperatur t zu zwei verschiedenen Zeiten τ beobachtet. Sie hängt indessen nicht ausschließlich vom Thermometer, sondern auch von der Wärmeleitung und der Wärmekapazität des umgebenden Mediums ab.

A. Flüssigkeitsthermometer.

§ 23. Quecksilberthermometer.

Allen anderen sekundären Thermometern gegenüber besitzen die Flüssigkeitsthermometer, von denen die Quecksilberthermometer die größte Bedeutung haben, den Vorzug außerordentlich einfacher Ablesung. Will man mit ihnen einen hohen Grad von Genauigkeit

erreichen, so erfordert ihre Eichung aber so zeitraubende Messungen und ihre Handhabung ständig so weitgehende Vorsichtsmaßregeln, daß sie in letzter Zeit bei grundlegenden Untersuchungen fast gänzlich durch die Platinwiderstandsthermometer verdrangt sind

Es reicht deshalb aus, hier auf die Behandlung des Quecksilberthermometers nur kurz einzugehen. Ausführlichere Angaben findet man in den Abhandlungen von Thiesen[1]), Benoit[1]), Pernet, Jaeger und Gumlich[1]), Guillaume[1, 2]), Scheel[2]).

Man unterscheidet Einschluß- und Stabthermometer; bei den ersteren ist die Kapillare mit dem Quecksilberfaden nebst einer Skala in ein Glasrohr eingeschlossen, das mit dem Quecksilbergefäß verschmolzen ist, die letzteren dagegen bestehen aus einer dickwandigen geteilten Glaskapillare, die an ihrem unteren Ende das Gefäß trägt. Fur genaue Messungen werden die Stabthermometer bevorzugt, da sie eine größere Sicherheit in der Ablesung gewahren.

Kalibrierung und Eichung von Quecksilberthermometern. Ein Quecksilberthermometer kann man zunächst vollig unabhängig von irgend einem Gasthermometer fundamental in sich bestimmen. Dies geschieht, indem man die Einstellung des Quecksilbers beim Eis- und Siedepunkt des Wassers auf der Skala bezeichnet und den Abstand dieser Marken, den 100 Graden des Fundamentalabstandes entsprechend, in 100 gleiche Teile teilt. Im wesentlichen sind hierbei vier Korrektionen zu beachten.

1. Die Kaliberkorrektion. Da die Kapillare im allgemeinen nicht auf ihrer ganzen Länge den gleichen Durchmesser besitzt, so wird das zwischen je zwei Teilstrichen befindliche Volumen nicht an allen Stellen der Skala dasselbe sein. Man muß das Thermometer kalibrieren, indem man von der Quecksilbermenge einen Faden bestimmter Länge abtrennt und ihn an verschiedene Stellen der Skala bringt, so daß man feststellen kann, wieviel Skalenteilen an verschiedenen Punkten des Thermometers das gleiche Volumen entspricht. Dieses Verfahren, für das nähere Vorschriften z. B. im Lehrbuch von F. Kohlrausch gegeben sind, erlaubt festzustellen, welcher Bruchteil des durch die Striche 0 und 100 abgegrenzten Volumens zwischen dem Strich 0 und einem beliebigen Strich x enthalten ist.

2. Der Gradwert. Die mit 0 und 100 bezeichneten Punkte entsprechen im allgemeinen nicht genau der Temperatur des schmelzenden Eises und des unter normalen Bedingungen siedenden Wassers. Wird das Intervall zwischen den Strichen 0 und 100 durch eine Temperaturerhöhung um $100 + \Delta t^0$ von der Quecksilbersäule durch-

schritten, so ist jede bereits durch die Kaliberkorrektion verbesserte Ablesung mit dem Faktor $1 + 0{,}01\,\Delta t$ zu multiplizieren.

3. Innerer Druckkoeffizient des Thermometers. Die nach den bisher gegebenen Vorschriften durchgeführte Eichung muß sich auf eine ganz bestimmte (am besten die horizontale) Lage des Thermometers beziehen. Stellt man es vertikal, so ändert sich mit der Temperatur die Höhe der Quecksilbersäule und somit der Druck, der auf dem Thermometergefäß lastet. Infolge der Elastizität des Glases zeigt darum das Thermometer unter sonst gleichen Umständen in vertikaler Lage eine tiefere Temperatur als in horizontaler Lage. Der Unterschied beträgt der Großenordnung nach $0{,}001 \,.\, l$ Grad, wenn l die Länge des Quecksilberfadens in Zentimetern ist. Alle Ablesungen sind entweder auf die horizontale oder auf die vertikale Lage zu korrigieren.

4. Der äußere Druckkoeffizient. Aus dem gleichen Grunde wie eben angeführt, ändert sich der Stand des Quecksilbers bei Veränderung des äußeren Druckes. Dieser Einfluß ist der Messung ebenfalls leicht zugänglich.

Für den praktischen Gebrauch des Thermometers sind drei weitere Punkte zu beachten.

5. Änderung des Eispunktes. Glas ist ein Material, das stets eine merkliche thermische Nachwirkung besitzt. Ist das Thermometer vor dem Gebrauch bzw. vor der Füllung nicht gealtert, d. h. längere Zeit auf eine Temperatur erwärmt, die oberhalb der Grenze seiner späteren Verwendbarkeit liegt, und sodann einem langsamen Kühlprozeß unterworfen, so findet ein langsames Zusammenziehen des Glases statt, das sich durch ein allmähliches Aufrücken der Fixpunkte (bei Glas 59^{III} nach 100stündigem Heizen auf 500° um 5 bis 6°) zu erkennen gibt. Außerdem aber beobachtet man, auch wenn genügende Alterung stattgefunden hat, nach jeder stärkeren Erwärmung des Thermometers eine Erniedrigung (Depression) des Eispunktes. Dieselbe ist je nach der Glassorte verschieden. Nimmt man den Eispunkt vor und nach dem Erwärmen auf 100°, so beträgt die Depression bei dem englischen Kristallglas (Kewglas) über 0,2°, bei verre dur etwa 0,1°, bei Jenaer Glas 16^{III} 0,06°, bei Jenaer Glas 59^{III} nur 0,03°. Ältere Thermometer zeigen Depressionen von 0,5° und mehr. Nach O. Schott kann man die Depression erheblich verkleinern, wenn man in das Quecksilbergefäß eines Thermometers kleiner Depression ein Stäbchen aus Glas von großer thermischer Nachwirkung (Jenaer Glas 335^{III}) einschmilzt.

Dies geschieht in dem sogenannten Kompensationsthermometer. Die Masse des Kompensationsglases ist je nach dem Temperaturbereich verschieden zu wahlen (vgl. Wiebe[2]). Die Depression geht allmählich wieder zuruck. Man kann fur die Ablesung des Thermometers entweder stets den stabilen Nullpunkt (der oft erst nach Tagen erreicht ist) oder, wenn man unter geringer Einbuße an Genauigkeit schneller zum Ziel kommen will, den maximal deprimierten Nullpunkt zugrunde legen. Diesen beobachtet man unmittelbar nachdem das Thermometer auf die gesuchte Temperatur erhitzt ist

6. Der herausragende Faden. Es wurde bisher die Annahme gemacht, daß sich die gesamte Masse des Quecksilbers auf gleicher Temperatur befindet. Ragt ein Teil des Quecksilberfadens aus dem Bade heraus, so hat man die abgelesene Temperatur um die sogenannte Fadenkorrektion zu erhohen. Ist die Temperatur des Bades t und die des Fadens t_0, so ist die Korrektion durch den Ausdruck $\delta a (t - t_0)$ gegeben, wobei a die Gradlänge des herausragenden Fadens und δ (nahe 0,00016) die Differenz zwischen der kubischen Ausdehnung des Quecksilbers und derjenigen des Glases bedeutet. Die Temperatur t_0 bleibt stets bis zu einem gewissen Grade unsicher. Man bestimmt sie durch Hilfsthermometer. Zu diesem Zwecke hat Mahlke[1]) ein besonderes Fadenthermometer konstruiert, dessen Gefäß die Gestalt eines engen langen Rohres besitzt und so weit in das Bad eingetaucht wird, daß es sich mit seinem oberen Ende in gleicher Hohe wie die Kuppe des Hauptthermometers befindet.

7. Die Korrektion auf das Gasthermometer. Kennt man die relative Ausdehnung von Quecksilber gegen Glas als Funktion der Temperatur (gewohnlich wird hierfür das Wasserstoffthermometer konstanten Volumens mit einem Anfangsdruck von 1000 mm Quecksilber zugrunde gelegt), so kann man die entsprechenden Korrektionen eines in sich richtigen Quecksilberthermometers für jeden Grad ableiten.

Chappuis[1]) hat sie für acht solche Quecksilberthermometer aus verre dur bestimmt, indem er diese durch sehr sorgfältige Messungen an einer größeren Anzahl von Punkten mit dem Wasserstoffthermometer verglich, und zwar vier Thermometer zwischen 0 und 100° und vier Thermometer zwischen 0 und —32°. Es sind dies die Quecksilberthermometer, welche die internationale Wasserstoffskala repräsentieren. Spater sind von Thiesen, Scheel und Sell[1]) Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas 59^{III} und 16^{III} und von

J. A. Harker[2]) solche aus englischem Glas (Kew) mit französischen Thermometern aus verre dur (Kopien der Hauptthermometer des Bureau international) verglichen worden. Man kann nun also die Abweichungen dieser vier Sorten von Thermometern von der Wasserstoffskala ableiten. Zwischen 0 und 100° sind diese Korrektionen in der folgenden Tabelle enthalten [vgl. dazu Scheel[1])].

Tabelle 12. Wasserstoff–Quecksilberthermometer.

t	verre dur	16^{III}	59^{III}	Kew
0	0,000	0,000	0,000	0,000
10	— 0,052	— 0,056	— 0,024	— 0,000
20	— 0,085	— 0,093	— 0,035	— 0,000
30	— 0,102	— 0,113	— 0,038	+ 0,005
40	— 0,107	— 0,120	— 0,034	+ 0,010
50	— 0,103	— 0,116	— 0,026	+ 0,010
60	— 0,090	— 0,103	— 0,016	+ 0,010
70	— 0,072	— 0,083	— 0,008	+ 0,015
80	— 0,050	— 0,059	— 0,001	+ 0,020
90	— 0,026	— 0,030	+ 0,002	+ 0,025
100	0,000	0,000	0,000	0,000

Für Temperaturen außerhalb des Fundamentalabstandes werden die Korrektionen schnell größer. Sie betragen bei — 25° für verre dur + 0,23°, für Jenaer Glas 59^{III} bei + 200° etwa — 0,7°. Zwischen 200 und 500 bzw. 550° sind sie für Jenaer Glas 59^{III} und für Jenaer Verbrennungsrohrenglas von Moller, Hoffmann und Meissner[1]) durch Vergleich mit dem Platinwiderstandsthermometer bestimmt worden.

Die Korrektionen auf das Gasthermometer sind für Gläser gleicher Zusammensetzung nicht immer völlig dieselben. Sie können von Schmelze zu Schmelze in geringen Grenzen wechseln. Es sind dann sogenannte Superkorrektionen anzubringen, die man dadurch findet, daß man ein völlig kalibriertes und nach den üblichen Methoden bereits auf die Gasskala korrigiertes Thermometer mit einem Normalinstrument vergleicht, bei dem man die relative Ausdehnung von Quecksilber gegen Glas sicher kennt.

Bei Einschlußthermometern muß die Längenänderung der Skala, die man nur am unteren Ende festlegt, relativ zur Kapillare beachtet werden. Es spielt dabei die Eintauchtiefe der Thermometer eine Rolle. Nach Wiebe[1]) besitzen Skalengläser verschiedener Herkunft sehr nahe gleiche Ausdehnung. Einschlußthermometer aus Jenaer

Glas 59^{III} zeigen bei 50° um 0,008°, solche aus Jenaer Glas 16^{III} bei 50° um 0,003° höher als Stabthermometer aus dem gleichen Glas. Oberhalb 100° liegen die Unterschiede im entgegengesetzten Sinne. Siehe Wiebe und Möller[1]).

Empfindlichkeit der Quecksilberthermometer Die Empfindlichkeit der Quecksilberthermometer kann man beliebig verändern, je nach der Menge des Quecksilbers und der Weite der Kapillare. Zu bedenken ist aber, daß die Trägheit des Thermometers mit der Masse des Quecksilbers wächst und daß die Schwankungen der Kapillarkräfte mit geringer werdendem Durchmesser der Kapillare stark zunehmen und beträchtliche Fehler verursachen können. Bei sehr enger Kapillare kann man beobachten, daß das Thermometer einen toten Gang besitzt, d. h. für die gleiche Temperatur höhere oder tiefere Werte liefert, je nachdem ein Sinken oder Steigen des Fadens voraufgegangen ist.

Die Länge der Instrumente, mit der man nicht gern über 70 oder 80 cm hinausgeht, würde bei hoher Empfindlichkeit leicht zu groß werden, wenn man eine ununterbrochene Skala anwenden wollte. Man beschränkt sich deshalb darauf, ein bestimmtes Instrument nur in gewissen Temperaturbereichen zu verwenden, indem man an den dazwischen liegenden Stellen der Kapillare Erweiterungen einschaltet, die erst ausgefüllt werden, wenn die Temperatur des Quecksilbers um eine größere Anzahl Grade steigt Über Kalibrierung von Thermometern mit Ampullen siehe Meissner[1]).

Ein anderes Verfahren hat Beckmann eingeschlagen, das sich eignet, wenn man geringe Temperaturdifferenzen zu messen beabsichtigt. Er verwendet eine Skala mit willkürlicher Bezifferung, die nur wenige Grade umfaßt, derart, daß jedem Grad eine verhältnismäßig große Strecke entspricht, und bringt in eine am oberen Ende der Kapillare angebrachte Erweiterung so viel Quecksilber, daß das Ende des Fadens auf der Skala bleibt. Über die Einstellung des Thermometers auf einen bestimmten Temperaturbereich siehe Disch[1]). Die Menge des erwärmten Quecksilbers ist also je nach der abgetrennten Menge verschieden, und infolgedessen ist die Skalenempfindlichkeit nicht konstant und muß stets auf einen Normalwert reduziert werden. — Oft entspricht indessen die große Empfindlichkeit durchaus nicht der Genauigkeit der Messung. Besonders ist der Gradwert des Thermometers, da ihm die Fundamentalpunkte fehlen, nicht leicht mit großer Sicherheit festzustellen, da er nur durch Vergleich mit einem anderen, im allgemeinen unempfindlicheren Thermometer gewonnen wird.

Spezielle Formen der Quecksilberthermometer. Es gibt zahlreiche Formen von Quecksilberthermometern für spezielle Zwecke. Große Bedeutung haben die Fieberthermometer, die als Maximumthermometer ausgebildet sind. Ihre Kapillare besitzt in der Nähe des Gefäßes eine Einschnürung, durch die das Quecksilber bei steigender Temperatur in feinen Tropfchen hindurchperlt. Bei sinkender Temperatur reißt der Faden an der Stelle der Verengung ab (Maximumthermometer nach Hicks).

Die sogenannten Umkippthermometer werden in der Tiefseeforschung verwendet [siehe Grützmacher[1])]. Sie beruhen darauf, daß der Faden sich in der Kapillare beliebig auf- und abwarts bewegen kann, daß er aber an einer scharf definierten Stelle abreißt, wenn man das Thermometer plotzlich auf den Kopf stellt. Die abgerissene Menge bleibt ungeandert, wenn man das Thermometer aus der Tiefe, in der es durch eine sinnreiche Vorrichtung umgekippt ist, wieder an die Oberfläche befordert, und man ist so in der Lage, die Temperatur in der betreffenden Tiefe zu bestimmen, ganz gleichgultig, ob sich darüber wärmere oder kältere Schichten befinden.

Kombiniert man zwei Umkippthermometer, von denen das eine durch eine Hulle gegen den hydrostatischen Druck des Wassers geschutzt ist, das andere nicht, so kann man aus der Differenz zwischen den Angaben beider Thermometer und aus ihrem außeren Druckkoeffizienten auf die Tiefe schließen, in der die Temperaturmessung stattfand. Der außere Druckkoeffizient ist bis 140 Atm konstant.

Hochgradige Thermometer. Die obere Grenze der Quecksilberthermometer ist durch den Siedepunkt des Metalles oder vielmehr durch die Temperatur gegeben, bei der das Quecksilber stark zu verdampfen beginnt und sich an den kälteren Teilen der Kapillare in Form von feinen Tropfchen wieder kondensiert. Dies tritt unter gewohnlichen Umständen oberhalb 300° ein. Der normale Siedepunkt des Quecksilbers liegt bei 357°. Man kann ihn aber erheblich hinaufrücken, wenn man das Quecksilber unter erhöhten Druck bringt. Auf diese Weise gelingt es, sogenannte hochgradige Quecksilberthermometer herzustellen, die nach oben fast nur durch die Haltbarkeit des Glases beschränkt sind. (Die kritische Temperatur des Quecksilbers liegt erst oberhalb 1000°; der kritische Druck wird auf 450 Atm. angegeben.) Für Temperaturen bis 350° kann man Jenaer Glas 16^{III} verwenden, bis 400° französisches verre dur, bis 510° Jenaer Borosilikatglas 59^{III}, bis 575° Jenaer Verbrennungs-

rohren-Glas, bis 750° Quarzglas. Bei diesen Temperaturen mussen die Drucke über dem Quecksilber schon 50 bis 75 Atm. betragen. Bei den Quarzglasthermometern ist die Kapillare meist nicht sehr gut kalibrisch. Über hochgradige Thermometer s. H C. Dickinson[1]), H. F. Wiebe[3]), Siebert[1]).

Die Füllung derartiger Thermometer macht gewisse Schwierigkeiten. Das Quecksilber muß zunachst in das vollständig evakuierte Rohr gebracht werden, damit sich nirgends storende Gasblaschen zwischen das Quecksilber und die Glaswandung setzen. Im Zustand gänzlicher Luftleere muß die Kapillare abgeschmolzen werden, um die Kalibrierung zu ermöglichen. Erst nachträglich wird sie wieder geoffnet, um Stickstoff oder Kohlensäure von dem gewunschten Druck einzuführen. Das abermalige Zuschmelzen geschieht am besten auf elektrischem Wege, während die Kapillare beiderseits den gleichen Gasdruck besitzt [Jahn[1])]. Zu dem Zwecke bringt man das Thermometer in ein starkwandiges zylindrisches Gefäß, das mit der Druckbombe in Verbindung steht und durch das die elektrischen Zuleitungen gasdicht hindurchgefuhrt sind.

Der Gasdruck in dem Thermometer wird von der Temperatur wenig abhängig, wenn man das obere Ende der Kapillare zu einer kleinen Ampulle erweitert, die man durch eine Wasserspulung kuhlt Siehe Möller, Hoffmann und Meissner[1]).

§ 24. Thermometer mit anderen Flüssigkeiten.

Die Versuche, Quecksilber durch ein höher schmelzendes Metall, wie Zinn, Kalium, Natrium, zu ersetzen, haben nicht zum Ziele geführt [Siebert[1])].

Fur Temperaturen unterhalb des Quecksilberschmelzpunktes — 38,9° ersetzt man das Quecksilber durch Äthyl-Alkohol (bis — 100°), Toluol (bis — 90°), Petroläther oder technisch reines Pentan (beide bis — 190°). Auch Schwefelkohlenstoff (bis — 110°) ist gelegentlich (Cailletet) verwendet worden, bei dem aber zu beachten ist, daß er seine chemische Beschaffenheit am Lichte verändert. Diese Flüssigkeiten haben dem Quecksilber gegenuber den Nachteil, daß sie die Wärme schlecht leiten, das Glas benetzen, eine mehr oder weniger undefinierte Zusammensetzung haben und, abgesehen vom Toluol (Siedepunkt 111°) nicht bei + 100° beobachtet werden können.

Ein Thermometer mit benetzender Flüssigkeit muß sehr langsam abgekühlt werden, da sonst Flüssigkeit an den Wänden der Kapillare hangen bleibt, die erst nach und nach herabsinkt, so daß sich der Meniskus allmählich hebt. Besonders beim Alkohol ist die Zu-

sammensetzung und somit auch die thermische Ausdehnung wegen des mehr oder weniger großen Wassergehaltes dieser Flüssigkeit verschieden.

Der Mangel eines zweiten Fixpunktes gibt zu wechselnden Annahmen über den Gradwert des Thermometers Anlaß. Beobachtet man ein Alkoholthermometer außer bei 0° einmal bei — 30° und das andere Mal bei — 70° und teilt das Intervall entsprechend in 30 bzw. 70 Teile, so wird man zu verschiedenen Gradwertkorrektionen für die Zwischentemperaturen geführt, da sich die Ausdehnung des Alkohols stark mit der Temperatur ändert.

Die Reinheit der Flüssigkeit ist für die Zuverlässigkeit der Thermometer ein wesentlicher Punkt. Ist ein gasförmiger Bestandteil als Verunreinigung vorhanden, so besitzt dieser wegen des variablen Flüssigkeitsvolumens sehr verschiedene Drucke. Da das Gleichgewicht zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Bestandteil nur langsam zustande kommt, so treten im Falle starker Gasabsorption selbst bei konstanter Temperatur langsame Druckänderungen ein, die eine Änderung der Meniskushöhe zur Folge haben.

Das Toluolthermometer ist von Louguinine empfohlen. Chappuis[2]) hat Alkohol- und Toluolthermometer mit dem Wasserstoffthermometer bis herab zu — 70° verglichen. Es erwies sich dabei das Toluolthermometer, dessen Korrektionen auf die Gasskala zwar erheblich größer sind als diejenigen des Alkoholthermometers, als das zuverlässigere von beiden Instrumenten.

Große Bedeutung haben die Petroläther- und Pentanthermometer gewonnen. Die ersteren sind von Kohlrausch[1]) eingeführt und des näheren von Holborn[1]) untersucht worden. Man verwendet ein Petroleumdestillat, das bei etwa 30° siedet. Bei — 80° ist das Petrolätherthermometer dem Alkoholthermometer erheblich überlegen. Für die Beobachtung der Temperaturen flüssiger Luft erfordert es aber besondere Vorsichtsmaßregeln, da hier der Petroläther bereits zäh wird. Es empfiehlt sich, zunächst nur das Gefäß des Thermometers einzutauchen und den Faden erst dann, wenn er bereits nahezu seine richtige Länge angenommen hat. Anderenfalls bleibt ein Teil der Flüssigkeit an den Wänden der Kapillare haften. Hält man das Thermometer längere Zeit auf — 190°, so tritt eine Trübung und Verzerrung der Kuppe ein. Bei Veränderung der Temperatur erhält man in diesem Falle nur dann ein brauchbares Resultat, wenn man das Thermometer zuvor wieder so weit erwärmt, daß die Flüssigkeit vollständig beweglich ist.

Die Pentanthermometer (technisches Pentan, Siedepunkt etwa 25°) wurden von Rothe[4]) erprobt [s. auch Hoffmann und Rothe[1]), die die Ausdehnung des Pentans für viele Zwischenpunkte im Luftthermostaten bestimmten]. Sie haben vielfach in die Praxis Eingang gefunden, da sie dem Petrolätherthermometer überlegen sind. Bei —190° ist die Meßgenauigkeit eine höhere und die Kuppe bleibt länger klar als bei den Petrolätherthermometern. Das reine Pentan erstarrt früher als das sogenannte technische Pentan. Wahrscheinlich ist die Gefrierpunktserniedrigung, welche durch die Verunreinigungen verursacht wird, hierbei von ausschlaggebender Bedeutung.

Minimumthermometer. Thermometer mit Alkoholfüllung kann man leicht als Minimumthermometer ausbilden. Befindet sich in dem Flüssigkeitsfaden des horizontal liegenden Alkoholthermometers ein kleines Glasstäbchen, so wird es beim Sinken der Temperatur infolge von Adhäsionskräften durch die Kuppe der Flüssigkeit mitgenommen. Es bleibt indessen liegen, wenn die Temperatur steigt und sich der Alkohol weiter ausdehnt. Bekannt ist auch das Maximum- und Minimumthermometer nach Six. Bei ihm findet der Alkoholfaden in einem Quecksilberfaden seine Fortsetzung, der zwei kleine Glasstäbchen vor sich herschieben kann, das eine beim Vorwärtsschreiten, das andere beim Zurückweichen. Die Lage dieser Glasstäbchen gibt ein Maß für die höchste und tiefste Temperatur während einer bestimmten Zeit. Sie enthalten ein Stückchen Eisen und lassen sich durch einen Magneten wieder dicht an die Enden der Quecksilbersäule bringen.

B. Widerstandsthermometer.

§ 25. Das Platinthermometer.

Allgemeines. Das Platinwiderstandsthermometer ist dem Quecksilberthermometer an Genauigkeit und Einfachheit der Eichung bedeutend überlegen. Es wurde bereits im Jahre 1871 von W. v. Siemens zur Messung hoher Temperaturen verwendet, aber erst von Callendar[1, 2]) zu einem zuverlässigen Instrument gemacht. Da Platin durch Heizgase leicht angegriffen und in seinen elektrischen Eigenschaften verändert wird, so konnte, wenigstens für höhere Temperaturen, das Widerstandsthermometer erst größere Bedeutung gewinnen, als der elektrische Strom für die Zwecke der Heizung ausgedehnte Verwendung fand.

Der elektrische Widerstand der festen Metalle wächst mit steigender Temperatur pro Grad um etwa 0,4 Proz. des Widerstandes bei 0°. Für

thermometrische Zwecke eignet sich Platin am besten, da es sich an der Luft nicht verändert und einen sehr hohen Schmelzpunkt hat. Außerdem besitzt es einen hohen spezifischen Widerstand (5 mal höher als Ag und Au), so daß man bei leicht verwendbaren Drahtdimensionen (Durchmesser etwa 0,2 mm, Länge 1 m) nicht zu kleine Widerstände (3 Ohm bei 0°) erhält. Für sehr tiefe Temperaturen kommt in neuerer Zeit Blei in Betracht, und in der Nähe von Zimmertemperatur auch Quecksilber.

Callendar fand, daß für das Platinthermometer innerhalb weiter Grenzen eine quadratische Beziehung zwischen dem Widerstand w und der Temperatur t gilt. Er definierte zunächst in Analogie zum Gasthermometer die sogenannte Platintemperatur pt durch

$$pt = 100\frac{w - w_0}{w_{100} - w_0} = \frac{w}{\alpha w_0} - \frac{1}{\alpha} \quad \ldots\ldots \quad (79)$$

wobei der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes

$$\alpha = \frac{w_{100} - w_0}{100\, w_0}$$

ist. Er zeigte, daß die Platintemperatur pt mit der wahren Temperatur t durch die Gleichung

$$t - pt = \delta \,.\, 0{,}01\, t(0{,}01\, t - 1) \quad \ldots\ldots \quad (79\,\mathrm{a})$$

verbunden ist, wenn man mit δ eine Konstante bezeichnet. Statt dessen kann man auch setzen

$$w = w_0(1 + at + bt^2) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (80)$$

wobei dann

$$a = \alpha(1 + 0{,}01\,\delta); \quad b = -0{,}0001\,\alpha\delta$$

ist. Den Koeffizienten α findet man dadurch, daß man das Thermometer bei 0 und 100° beobachtet. Zur Bestimmung der Konstanten δ ist noch ein dritter Fixpunkt nötig, als welcher der Siedepunkt des Schwefels bevorzugt wird.

Herstellung der Thermometer. Es bestehen verschiedene Formen von Platinthermometern, die sich je nach dem speziellen Zwecke, für den sie benutzt werden sollen, und je nach der Methode, die für die Widerstandsmessung in Frage kommt, unterscheiden. Stets sind indessen gewisse allgemeine Vorschriften zu beachten. Der Platindraht muß vor seiner Verwendung auf elektrischem Wege zur Rotglut erhitzt werden, damit er die ihm vom Ziehen anhaftende Härte verliert und er bei späteren Temperaturschwankungen keine dauernden Widerstandsänderungen erleidet. Sodann wird der Draht zu einer Spule aufgewickelt, und zwar derart, daß er allen thermi-

schen Längenänderungen folgen kann, ohne gezerrt zu werden. Die Zuleitungen für die Widerstandsmessung müssen, soweit sie hoher Temperatur ausgesetzt werden, aus Platin oder Silber bestehen, an das in den Übergangsstellen zur Zimmertemperatur Kupfer gelötet wird. Zur Vermeidung von Thermokräften bringt man die korrespondierenden Lötstellen der Zuleitungsdrähte dicht nebeneinander, damit sie dem gleichen Temperaturgefälle ausgesetzt werden. Aus demselben Grunde stellt man die Anschlußklemmen nicht aus Messing, sondern aus Kupfer her, da alle Leitungen der elektrischen Meßanordnung aus Kupfer bestehen. Kupfer besitzt gegen Silber nur verschwindende, gegen Messing aber beträchtliche Thermokräfte.

Die Zuverlässigkeit der Platinwiderstandsthermometer wird erhöht, wenn man sie nach völliger Fertigstellung drei- bis viermal einige Stunden auf eine Temperatur erhitzt, welche jenseits der höchsten Temperatur liegt, die man noch zu messen beabsichtigt. Für Messungen bis 500° ist es vorteilhaft, eine Temperatur von etwa 600° zu erreichen. Dieser Prozeß der Alterung läßt alle durch das Wickeln des Drahtes wieder hervorgerufenen Härteunterschiede rasch verschwinden.

In der gebräuchlichsten Form des Widerstandsthermometers wird der Platindraht in einer Länge von etwa 1 m auf ein mit eingeschnittenen Zähnen versehenes Glimmer- oder Porzellankreuz von etwa 5 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser gewickelt. An jedes der beiden Enden des Platindrahtes werden zwei Zuleitungsdrähte angeschweißt, so daß es möglich ist, den Widerstand sowohl nach der Potentialmethode als auch in der Wheatstoneschen Brücke zu messen. Die Zuleitungen werden voneinander durch Glimmerscheiben, Glas-, Quarz- oder Porzellanröhrchen isoliert.

Das ganze Thermometer umgibt man zweckmäßig mit einem Schutzrohr aus Glas oder Porzellan, an das ein Kopf, etwa aus Hartgummi, befestigt wird, der zur Aufnahme der Anschlußklemmen dient. Taucht das Thermometer in eine elektrisch isolierende Flüssigkeit, so kann das Schutzrohr am unteren Ende offen sein, so daß der Platindraht in direktem Wärmeaustausch mit der Badflüssigkeit steht. Gleichzeitig hat man in diesem Falle den Vorteil, daß die Temperaturangaben nicht durch die Wärmeleitung der Zuleitungsdrähte, die in tiefer Temperatur stark anwächst, gefälscht werden können. Diese Fehlerquelle ist bei geschlossenem Thermometer leicht vorhanden, wenn die Eintauchtiefe nicht groß genug ist. Handelt es sich um die Beobachtung einer Temperatur, bei der bereits die Luft kondensiert, so darf man den Platindraht nicht in

ein Rohr einschließen, das mit der Atmosphäre kommuniziert, oder das gasdicht verschlossen und mit Luft gefüllt ist. In beiden Fällen würde die Trägheit der Thermometer sehr bedeutend werden, da sich um die Spule entweder flüssige (feste) Luft ansammelt oder ein hohes Vakuum entsteht. Man muß vielmehr das gasdicht verschlossene Thermometerrohr mit Wasserstoff oder Helium füllen oder den Draht direkt mit dem Bade in Berührung bringen. — Bei der Beobachtung tiefer Temperaturen kann der Wasserdampf der Luft eine störende Rolle spielen, wenn er sich in dem Thermometerrohr niederschlägt und die Isolation der Zuleitungsdrähte gefährdet. Von manchen Beobachtern [z B. Rothe[4])] wird darum, falls das Thermometer nicht ganz gegen die Atmosphäre abgeschlossen ist, die Kommunikation zwischen dem Thermometer und der Zimmerluft nur über ein Trockenmittel gestattet. Für Beobachtung bei hohen Temperaturen wird der Kopf des Thermometers bisweilen von einem doppelwandigen, mit Wasser durchspülten Mantel umgeben, um die Lötstellen der Drähte möglichst auf gleicher Temperatur zu halten und Thermokräfte zu vermeiden.

Gelegentlich sind auch andere Formen von Platinthermometern verwendet worden (s auch § 26). Umsponnene Drähte haben den Nachteil, daß sie nicht genügend erhitzt werden können, um dauernde Widerstandsänderungen auszuschließen. In Quarz oder Glas eingeschmolzene Platindrähte werden durch Aufnahme von Silicium verunreinigt und erleiden besonders in höherer Temperatur Widerstandsänderungen, die wahrscheinlich auf mechanische Zerrungen des Drahtes zurückzuführen sind. Das Widerstandsthermometer ist leicht als Integralinstrument auszubilden So kann man z. B. die mittlere Temperatur einer Quecksilbersäule aus dem Widerstand eines Drahtes bestimmen, den man neben ihr der Länge nach ausspannt.

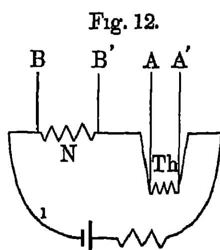
§ 26. Methoden zur Widerstandsmessung.

Mit den Platinthermometern kann man noch Temperaturänderungen von einigen Hunderttausendsteln Grad feststellen. Im allgemeinen wird indessen eine sehr viel kleinere Empfindlichkeit ausreichen. Je nach den gestellten Anforderungen sind die Meßmethoden einzurichten. Die hierfür maßgebenden Gesichtspunkte sind von W. Jäger[1, 2, 3]) gegeben.

Fast immer wird es genügen, den Widerstand der Thermometer nach der Potentialmethode zu beobachten. Diese ist verhältnismäßig einfach und insofern vorteilhaft, als der Widerstand der Zuleitungen

von selbst fortfällt. Man schickt den gleichen Strom i (Fig. 12) durch das Thermometer Th (Widerstand w) und den stets auf Zimmertemperatur verbleibenden Normalwiderstand N (Widerstand w_N) und ermittelt dann die Potentialdifferenz sowohl an den Enden AA' des Thermometerdrahtes, der also vier Zuleitungen besitzen muß, wie an der Normalbuchse bei BB' Ein Normalelement ist nicht erforderlich, da es nur auf das Verhältnis der Potentialdifferenzen ankommt. Aus diesem Verhältnis und dem bekannten Werte von w_N läßt sich w ermitteln.

Fig. 12.



Die Potentialdifferenzen beobachtet man nach der Kompensationsmethode. Sehr gut eignet sich hierfür ein Kompensationsapparat von kleinem Widerstand, wie er nach Angabe von H. Diesselhorst[1]) von O. Wolff-Berlin hergestellt wird. Dieser Apparat besitzt im Kompensationskreise einen Widerstand von nur 14,4 Ohm und hat den Vorzug, keine störenden Thermokräfte aufzuweisen, so daß eine hohe Empfindlichkeit erzielt und voll ausgenutzt werden kann. Spannungen von 10^{-7} Volt sind noch mit Sicherheit meßbar. Hat man ein Platinthermometer von 10 Ohm Widerstand bei 0° und schickt man durch dasselbe einen Strom von 0,004 Amp., so kann man also mit diesem Apparat noch eine Widerstandsänderung von $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Ohm wahrnehmen, der eine Temperaturänderung von etwa 0,0006° entspricht. Zur Erzielung dieser Genauigkeit muß mit dem Kompensationsapparat ein Kugelpanzergalvanometer kombiniert werden Verwendet man statt dessen ein hochempfindliches Drehspulengalvanometer mit kleinem Widerstande, wie es von Jaeger[1]) oder Diesselhorst[2]) angegeben worden ist, so kann man unter den gleichen Umständen ohne Schwierigkeit noch einige Tausendstel Grad messen. Weiteres über die Messung von Potentialdifferenzen s. § 34.

Vielfach ist zur Widerstandsmessung der Platinthermometer auch die Wheatstonesche Brückenschaltung angewendet worden, die, allerdings nur bei äußerster Vorsicht, etwa dasselbe leistet wie die Kompensationsmethode. Besonders geeignete Formen der Brücke sind von Callendar und Waidner und Burgess[4]) beschrieben. Bei dieser Methode wird der Widerstand der Zuleitungen nicht von selbst eliminiert. Das Thermometer braucht darum nicht vier sondern nur zwei Zuleitungen. Es ist indessen günstig, noch zwei blinde Zuleitungen von genau den gleichen Dimensionen und demselben Widerstand in dem Thermometer anzuordnen.

Schaltet man nämlich das Thermometer und die blinden Zuleitungen in benachbarte Zweige (Fig. 13), die mit 1 und 2 bezeichnet werden mögen, und besitzt der 3. und 4. Zweig gleiche Widerstände, so eliminiert man den Widerstand der Zuleitungen, ohne auf die Eintauchfläche des Thermometers Rücksicht nehmen zu müssen. Die Brücke befindet sich dann im Gleichgewicht, wenn die Zweige 1 und 2 gleichen Widerstand besitzen, wenn also der Widerstand des Thermometers w_t vermehrt um den variablen Widerstand der Zuleitungen 2δ, gleich dem bekannten Kompensationswiderstand W, vermehrt um den Widerstand 2δ der blinden Zuleitungen ist. Es ist also von selbst $w_t = W$.

Fig 13

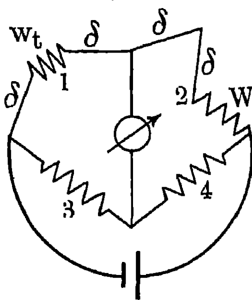
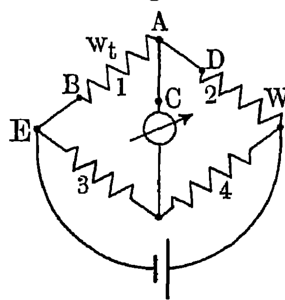


Fig 14.



Statt der beiden blinden Zuleitungen genügt auch eine, die neben einer der Hauptzuleitungen des Platinthermometers ebenfalls an den Platindraht angeschweißt ist. Bei dieser Anordnung befindet sich ein Verzweigungspunkt der Brücke an dem einen Ende des Platindrahtes bei A in Fig. 14, eine der drei Zuleitungen AC liegt im Galvanometer- oder Batteriekreise, während die beiden anderen, BE und AD, in den mit 1 und 2 bezeichneten Zweigen eingeschaltet sind. Haben die Zweige 3 und 4 ebenso wie die Zuleitungen BE und AD gleichen Widerstand, so ist wie oben $w_t = W$.

Die größte Genauigkeit der Widerstandsmessung erzielt man mit der Methode des Differentialgalvanometers. Die Zuleitungen und Verbindungsdrähte fallen auch hierbei gänzlich heraus, wenn man nach F. Kohlrausch mit übergreifendem Nebenschluß arbeitet.

Strombelastung der Thermometer. Die Sicherheit der elektrischen Messung wächst in sehr vielen Fällen proportional der durch den Platindraht fließenden Stromstärke. Eine Grenze hierfür wird aber dadurch bedingt, daß gleichzeitig, und zwar proportional dem Quadrat der Stromstärke, die Temperaturerhöhung des Drahtes wächst und, was bei kalorimetrischen Messungen von Bedeutung ist,

außerdem die dem Bade zugeführte Energie. Die Temperaturerhöhung kann man durch möglichst schnellen Wärmeausgleich mit der Umgebung, d. h. durch tunlichste Herabsetzung der Trägheit des Thermometers, verringern. Besonders wichtig ist dies bei kalorimetrischen Beobachtungen, wo sich die zu messende Temperatur ständig ändert. Jaeger und v. Steinwehr[1, 2]) haben eine in dieser Hinsicht sehr günstige Form des Thermometers konstruiert, indem sie einen isolierten (umsponnenen) Platindraht durch ein enges Messingrohr zogen, das direkt in das Bad eintaucht. Allerdings unterliegt ein solches Thermometer insofern gewissen Bedenken, als man nicht in der Lage ist, den Draht genügend zu altern. Unter Vermeidung dieses Übelstandes kann man ein Thermometer von nahezu ebenso geringer Trägheit herstellen, wenn man den Draht auf eine Glimmerscheibe wickelt, die zwischen zwei andere Glimmerscheiben gelegt und dann in eine Hülse aus dünnem Schablonenblech eingelötet wird. Sehr dünne (0,03 mm Durchmesser) und ungeschützte Platindrähte äußerst geringer Trägheit hat Hopkinson[1, 2]) zur Temperaturmessung bei Explosionsversuchen und in Gasmaschinen verwendet.

Die Temperaturerhöhung infolge des Meßstromes beträgt bei der oben erwähnten gebräuchlichsten Form der Thermometer und einer Drahtstärke von 0,15 mm etwa 0,01° bei 0,01 Amp. Solange man mit Stromstärken unterhalb 0,01 Amp. arbeitet, gilt dies in erster Näherung unabhängig von der Temperatur selbst, so daß also der Strom auf die Angaben des Thermometers keinen merklichen Einfluß hat, wenn man nur bei allen mit einem Thermometer angestellten Messungen stets den gleichen Strom verwendet.

§ 27. Konstanz der Platinthermometer.

Für reines Platin schwanken die Temperaturkoeffizienten α bzw. δ von 0,00386 bis 0,00392 bzw. von 1,51 bis 1,48. Der Koeffizient α ist um so größer, und im allgemeinen gleichzeitig δ um so kleiner, je reiner das Platin ist. Zweifellos sind aber nicht nur chemische Verunreinigungen, sondern auch physikalische Zustandsänderungen des Metalles auf den Widerstand und die Temperaturkoeffizienten von Einfluß. Den relativ kleinsten spezifischen Widerstand von Platin, der im allgemeinen mit dem relativ größten Koeffizienten α parallel geht, fand Gewecke[1]), wenn er den Draht 4 Stunden auf 230° oder 3 Stunden auf 290° oder $1^1/_2$ Stunden auf 400° oder 3 Minuten auf 500° erwärmte [vgl. auch F. Credner[1])].

Sind die Thermometer genügend gealtert, so zeigen die Eispunkte keine merklichen Änderungen, selbst wenn eine Erhitzung

auf 450° voraufgegangen ist. Bei sehr häufigen Erwärmungen auf diese Temperatur kann man indessen eine geringe Zunahme des Widerstandes wahrnehmen. In einem speziellen Falle wurde gefunden, daß der Widerstand nach 30 Heizungen auf 450° eine dauernde Vergrößerung um 0,03 Proz. erfuhr. Diese Änderungen sind mit zunehmender Drahtstärke geringer.

Erhitzt man Platindrähte über 900° bis etwa 1100 oder 1200°, so erleidet ihr Widerstand stets dauernde Änderungen [vgl C. W. Waidner und G. K Burgess[4])]. Bei reinem Platin ist eine Zunahme von w_0 in der Großenordnung von etwa 4 . 10000 (entsprechend 0,1°) nach jeder Heizung festzustellen, und der Temperaturkoeffizient α zeigt Schwankungen, die ebenfalls einige Zehntausendstel betragen. Fur unreines Platin sind die Änderungen beträchtlich starker Sie liegen bisweilen in gerade entgegengesetztem Sinne wie bei dem reinen und scheinen darauf hinzuweisen, daß in dem Platin vorhandenes Iridium bei der Gluhhitze herausstaubt.

Zweifellos ist für einwandfreie Messungen die Grenze der Platinthermometrie erheblich tiefer zu stecken. Bei 800° verliert der Glimmer, aus dem meist das Wickelkreuz hergestellt ist, sein Kristallwasser und ändert sein Volumen Oberhalb 1000° beginnt die Schwierigkeit wegen ausreichender Isolation des Drahtes, da hier alle nicht metallisch leitenden Körper ein sehr schnell ansteigendes elektrisches Leitvermögen besitzen. Schließlich ist auch zu bedenken, daß in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff enthalt, Platin deutlich zu zerstauben anfängt, wenn man es über 1000° erhitzt [Holborn und Henning[1])].

In tiefer Temperatur treten bei gunstig angeordneten und gut gealterten Thermometern keine Widerstandsanderungen auf.

§ 28. Eichung der Platinthermometer oberhalb 0°.

Die oben angefuhrte quadratische Beziehung zwischen Widerstand und Temperatur, bei der der Schwefelsiedepunkt als dritter Fixpunkt angenommen wird, scheint oberhalb 0° für reines Platin in weiten Grenzen Gültigkeit zu besitzen. Für die Siedetemperatur t des Schwefels bei dem Druck p mm Quecksilber setzt man nach den besten Beobachtungen (§ 83)

$$t + 273,1 = \frac{444,50 + 273,1}{1 - 0,2219 \,.\, log \frac{p}{760}}$$

Doch schwanken die von verschiedenen Autoren angenommenen Siedetemperaturen noch um einige Zehntel Grad. Es ist sehr zu

wünschen, daß durch internationale Abmachungen über diesen wichtigen Fixpunkt eine Vereinbarung getroffen wird.

Ist ein Platinthermometer mit dem für $p = 760$ mm gültigen Schwefelsiedepunkt t_s geeicht, der sich um den Betrag $\varDelta t_s = 444{,}50 - t_s$ von dem soeben angeführten Werte unterscheidet, so ist bei Reduktion auf den Schwefelsiedepunkt 444,50 die aus dem Widerstand abgeleitete Temperatur t um den Betrag

$$\varDelta t = A \frac{t\,[0{,}01\,t - 1]}{100 - \delta\,[0{,}02\,t - 1]} \cdot \varDelta t_s = F . \varDelta t_s,$$

wobei

$$A = \frac{100 - \delta\,(0{,}02\,t_s - 1)}{t_s\,(0{,}01\,t_s - 1)} = 0{,}058,$$

zu erhöhen.

In Tabelle 13 ist der Faktor F für einige Temperaturen, unter denen sich auch diejenigen einiger wichtiger Fixpunkte befinden, berechnet.

Tabelle 13.

t	F	t	F	t	F	t	F
— 50	+ 0,042	250	0,23	600	2,1	218,0	0,16
0	0,000	300	0,37	700	3,0	231,8	0,19
+ 50	— 0,014	350	0,55	800	4,2	305,9	0,39
+ 100	0,000	400	0,77	900	5,6	320,9	0,44
+ 150	+ 0,045	450	1,03	1000	7,3	419,4	0,87
+ 200	+ 0,121	500	1,33	1100	9,3	444,5	1,00

Die Herleitung der Temperatur aus Gleichung (80) ist nicht sehr bequem und geschieht meist durch Näherungsrechnung mit dem Umwege über die Platintemperatur pt. Vorteilhafter ist es, für ein Thermometer eine vollständige Tabelle (Anhang IV) zu berechnen, in der das Widerstandsverhältnis $W = \frac{w}{w_0}$ für jeden Grad angegeben ist. Für irgend ein anderes Thermometer, dessen Widerstandsverhältnis bei derselben Temperatur mit $W' = \frac{w'_t}{w'_0}$ bezeichnet wird, läßt sich die gleiche Tabelle benutzen, da der Unterschied $W - W'$ nur einen Korrektionsterm darstellt. Man findet nämlich mit Hilfe von Gleichung (79) und (79a)

$$W - W' = (W - 1)\left\{1 - \frac{\alpha'}{\alpha}\left(1 + \frac{\delta' - \delta}{100 + \delta}\right) + \frac{\alpha'}{\alpha}\frac{100\,(\delta' - \delta)}{100 + \delta} \cdot \frac{t}{100\,(100 + \delta) - \delta t}\right\},$$

wenn man alle gestrichenen Größen dem einen, alle ungestrichenen Größen dem anderen Thermometer zuordnet. Der letzte Term in der Klammer hat die Größenordnung

$$\frac{t}{100} \cdot \frac{\delta' - \delta}{100}.$$

Nur wenn $\delta' = \delta$, ist der Faktor von $W - 1$ unabhängig von der Temperatur.

Bei $t = 500^0$ unterscheiden sich die Widerstandsverhältnisse der gebräuchlichen Platinsorten um höchstens 1 Proz.

Mehrere Untersuchungen haben die Frage behandelt, wie weit die quadratische Formel zu einer Übereinstimmung zwischen den Angaben des Gasthermometers und des Platinthermometers führt [Ältere Literatur Callendar und Griffiths[1]), Callendar[4]) und Heycock und Neville[1]).]

Waidner und Burgess[4]) eichten Platinthermometer unter Annahme des Schwefelsiedepunktes zu 444,7° und fanden mit diesen Instrumenten für die Erstarrungspunkte von Sn, Cd, Pb, Zn, Sb, Ag, Cu Werte, welche mit den für diese Fixpunkte (nach gasthermometrischen Messungen) angenommenen Zahlen befriedigend übereinstimmen. Nimmt man aber, wie es nach den neuesten Beobachtungen am wahrscheinlichsten ist, den Schwefelsiedepunkt zu 444,5 an, so erniedrigt sich der Kupferschmelzpunkt, den die Verfasser schon ohnehin etwas zu niedrig fanden, um noch etwa 1,8°, und es bleibt die Vermutung bestehen, daß oberhalb 1000° wirklich eine merkliche Abweichung von der quadratischen Formel vorhanden ist.

Adams und Johnston[1]) konnten die von ihnen mit dem Platinthermometer beobachteten Schmelzpunkte (bis 1100°) nur dadurch mit den gasthermometrischen Messungen von Day und seinen Mitarbeitern in genügende Übereinstimmung bringen, daß sie δ als lineare Funktion der Temperatur darstellten. Sie setzten

$$\delta = 1{,}489 + 0{,}000\,015\,t.$$

Sehr interessant sind die Resultate, die Waidner und Burgess[4]) an unreinem Platin ($\alpha = 0{,}002$) fanden. Ein Thermometer aus solchem Material zeigte zwischen 100 und 450° bis zu 0,1° zu niedrig, bei höheren Temperaturen dagegen zu hoch, nämlich bei 800° schon etwa 2°.

J. A. Harker[1]) schloß Platinthermometer ($100\,\alpha = 0{,}3888$; $\delta = 1{,}491$) an ein Stickstoffthermometer konstanten Volumens zwischen 400 und 1000° an. Die quadratische Gleichung erwies sich als gültig. Die Genauigkeit der Messung betrug $\pm 1{,}5^0$.

Unterhalb 450° ist die quadratische Formel mehrfach durch sorgfältige Bestimmungen auf ihre Gültigkeit geprüft worden. Chappuis und Harker[1]) verglichen zwei Platinthermometer ($\alpha = 0{,}00386$) zwischen 100 und 450° mit einem Stickstoffthermometer konstanten Volumens und unterhalb 100° bis herab zu — 23° mit den Quecksilberthermometern, welche die internationale Wasserstoffskala repräsentieren. Unter der Annahme des Schwefelsiedepunktes zu 445,27° zeigten die Platinthermometer unterhalb 100° auf 0,01 bis 0,02°, oberhalb 200° auf 0,1 bis 0,2° richtig Diese Abweichungen kommen den Versuchsfehlern nahe. Bemerkenswert ist, daß die Verfasser für die Ausdehnung des Gasthermometergefäßes (Berliner Porzellan) einen unrichtigen Wert annehmen, durch den die Temperaturen bei 450° um 0,5° zu hoch ausgefallen sind [vgl. Chappuis[4])]. Korrigiert man die quadratische Formel des Platinthermometers entsprechend, so wird die Übereinstimmung zwischen 0 und 450° nicht schlechter Anders ist es im Bereich unterhalb 100°. Hier sind die Angaben der Platinthermometer zu erhöhen (bei 50° um 0,008°). Da aber ohnehin schon Unterschiede gegen die Quecksilberthermometer in diesem Sinne gefunden wurden, so sind kleine systematische Abweichungen der Platinthermometer nicht ausgeschlossen.

Holborn und Henning[6]) haben zwei Platinthermometer ($\alpha = 0{,}00391$) zwischen 200 und 450° mit dem Stickstoffthermometer konstanten Volumens verglichen und fanden in diesem Gebiete die quadratische Formel innerhalb der Grenze der gasthermometrischen Genauigkeit (einige hundertstel Grad) vollständig bestätigt.

Dickinson und Mueller[1]) haben bei 30, 40, 50, 60 und 70° Platinthermometer mit Quecksilberthermometern verglichen, die direkt an die internationale Wasserstoffskala angeschlossen waren. Durch eine quadratische Formel ließ sich innerhalb dieser Grenzen eine vollständige Übereinstimmung (bis auf 0,002°) erzielen. Benutzten sie als dritten Fixpunkt für ihre Platinthermometer den Umwandlungspunkt des Natriumsulfats (32,384°), so ergab sich der Temperaturkoeffizient δ zu 1,470 bis 1,480; legten sie aber den Schwefelsiedepunkt (umgerechnet auf 444,5) zugrunde, so wurde δ zu 1,478 bis 1,488 gefunden. Beide Eichungen liefern bei 50° eine Temperaturdifferenz von 0,002° und bei 0 und 100° eine maximale Verschiedenheit des Gradwertes von 0,00008 seines Betrages

§ 29. Eichung des Platinthermometers zwischen 0 und — 193°.

In tiefer Temperatur, und zwar von etwa — 40° an, verliert die Callendarsche quadratische Beziehung für das Platinthermometer ihre Gültigkeit. Von hier an bis jenseits der Temperatur der flüssigen Luft (— 193°) sind die aus der quadratischen Formel gefolgerten Temperaturen zu niedrig, der Unterschied wächst mit abnehmender Temperatur beschleunigt und beträgt bei — 190° etwa 2°. Es ist bisher nicht gelungen, in diesem Bereich die quadratische Beziehung durch einen anderen einfachen Ausdruck zu ersetzen, der zur Interpolation dienen könnte. Begnügt man sich mit einer Genauigkeit von etwa 1/4 Grad, so darf man nach dem Vorschlage Holborns [1]) eine Formel zweiten Grades verwenden, deren Konstanten dadurch bestimmt werden, daß man das Thermometer bei 0°, bei der Temperatur der festen Kohlensäure (— 78°) und bei der Temperatur der flüssigen Luft (—193°) eicht.

Für genauere Untersuchungen bleibt nur übrig, Tabelle IV des Anhangs zu benutzen, die $W = \frac{w}{w_0}$ als Funktion der Temperatur darstellt und zwischen $t = 0$ und — 193° durch eingehende Vergleichung eines Platinthermometers mit dem Wasserstoffthermometer konstanten Volumens (Anfangsdruck 780 mm) vom Verfasser [6]) gewonnen ist. Über den Widerstand bei Temperaturen unterhalb — 193° siehe weiter unten. Eine Schwierigkeit entsteht dadurch, daß unterhalb — 40° die Unterschiede in den Widerstandsverhältnissen $\frac{w}{w_0}$ verschiedener Thermometer nicht mehr, wie für höhere Temperaturen, aus einem theoretisch hergeleiteten Ausdruck zu gewinnen sind. Handelt es sich um Platin, dessen Koeffizient α zwischen den Grenzen 0,003 86 und 0,003 92 liegt, so können die Korrektionen nach folgender empirischen Beziehung abgeleitet werden.

Es hat sich ergeben, daß die Platintemperaturen pt und pt', welche bei derselben wahren Temperatur t (zwischen 0 und — 193°) von zwei Platinthermometern angezeigt werden, durch die Beziehung

$$\Delta pt = pt' - pt = c\,pt(pt - 100) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

verbunden werden können, wobei c eine Konstante ist. Aus dieser Gleichung folgt, wenn man von den Platintemperaturen pt auf die Widerstandsverhältnisse $W = \frac{w}{w_0}$ übergeht,

$$\Delta W = W' - W = A(W-1) + B(W-1)^2 \quad . \quad . \quad . \quad (82)$$

wobei

$$A = \frac{\alpha'}{\alpha}(1 - 100\,c) - 1 \quad \text{und} \quad B = \frac{\alpha' c}{\alpha^2}$$

oder nahe

$$A = \frac{\alpha'}{\alpha} - 1 \quad \text{und} \quad B = \frac{c}{\alpha} \text{ ist}$$

Für das Thermometer 32 der Tabelle IV ist $\alpha = 0{,}003\,9141$, durch Beobachtungen bei 0 und 100° ist für jedes andere Thermometer α' leicht zu ermitteln. Man kennt also ΔW als Funktion des Widerstandsverhältnisses W (Thermometer 32), wenn die Konstante c bekannt ist. Diese findet man durch Vergleich des unbekannten Thermometers mit Nr. 32 bei tiefer Temperatur. Ist ein direkter Vergleich beider Thermometer nicht möglich, so muß man den Widerstand des unbekannten Thermometers bei einem Fixpunkt beobachten, dessen Temperatur in der Skala des Thermometers 32 bekannt ist [Henning[7])]. Hierfür eignet sich besonders der Siedepunkt des Sauerstoffs.

Man führt das zu eichende Thermometer gleichzeitig mit einem Kölbchen, das sehr reinen Sauerstoff (durch Erhitzen von trockenem $KMnO_4$ hergestellt) enthält, in ein Bad käuflichen verflüssigten Sauerstoffs und bestimmt dessen Temperatur t aus dem Sättigungsdruck p des reinen Sauerstoffs nach der Beziehung (§ 85)

$$T = \frac{-183{,}01 + 273{,}10}{1 - 0{,}245\,60 \log \frac{p}{760}}.$$

Man kann also W' für eine ganz bestimmte Temperatur ermitteln. Das zur gleichen Temperatur gehörige W entnimmt man aus Tabelle IV.

Bisweilen ist es unbequem, die nur für Messung tiefer Temperaturen bestimmten Thermometer bei 100° zu beobachten. Man muß dann die Konstanten A und B der Gl. (82) aus Beobachtungen bei zwei möglichst verschiedenen Temperaturen unterhalb 0° ableiten. Außer der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs eignet sich dafür sehr gut der Sublimationspunkt der Kohlensäure. Man bringt das Thermometer in ein Alkoholbad, das, durch flüssige Luft gekühlt, auf etwa —78° gebracht wird (§ 72) und bestimmt die Temperatur aus dem Dampfdruck sehr reiner Kohlensäure nach der Formel (§ 85)

$$T = \frac{-78{,}52 + 273{,}10}{1 - 0{,}144\,28 \log \frac{p}{760}}.$$

Bei den Platinsorten der üblichen Reinheit unterscheiden sich die Widerstandsverhältnisse W für die Temperatur der flüssigen Luft um 4 bis 5 Proz. Mit abnehmender Temperatur wachsen die Unterschiede rasch an. Tabelle 14 enthält für einige Temperaturen, deren tiefste diejenige des flüssigen Wasserstoffs ist, das Widerstandsverhältnis W von vier verschiedenen Platinsorten.

Tabelle 14.

	— 252,8	— 183	— 76	+ 100
Pt I	0,0169	0,2548	0,6981	1,3862
Pt II.	0,0081	0,2469	0,6947	1,3911
Pt III	0,0074	0,2462	0,6944	1,3914
Pt IV	0,0061	0,2453	0,6940	1,3921

Der Ausdruck Gl. (82) ist nur die Erweiterung einer bereits von Matthiesen aufgestellten Beziehung zwischen der Verunreinigung eines Metalles und seinem elektrischen Widerstand Er erkannte, daß bei einer Reihe von Metallen eine geringe Verunreinigung einen von der Temperatur fast unabhängigen Zusatzwiderstand zu dem reinen Metall verursacht. Danach müßte also, wenn man $W = \frac{w}{w_0}$ auf den reinen, $W' = \frac{w'}{w'_0}$ auf den unreinen Draht bezieht und mit $\varDelta$ den Zusatzwiderstand bezeichnet, zu setzen sein

$$W = \frac{w}{w_0} = \frac{w' - \varDelta}{w'_0 - \varDelta} = \frac{\frac{w'}{w'_0} - \frac{\varDelta}{w'_0}}{1 - \frac{\varDelta}{w'_0}} = \frac{W' + \lambda}{1 + \lambda}$$

oder

$$W' = W + \lambda(W - 1) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad . \; . \; (82\,\text{a})$$

Der Gleichung (82) zufolge ist der Zusatzwiderstand

$$\varDelta = -\lambda w'_0 = -[A + B(W - 1)]\, w'_0,$$

also nicht konstant, da W von der Temperatur abhängt. Nernst[3, 4]) hat den einfacheren Ausdruck ($\lambda = const$) beibehalten, der sehr bequem ist und die Beobachtungen in vielen Fallen, zumal wenn es sich nur um eine Genauigkeit von 0,1 bis 0,2° handelt, sehr gut darzustellen gestattet. Er ist in diesen Grenzen auch für andere Metalle als Platin anwendbar, versagt aber, wenn man hohe Genauigkeit anstrebt, zumal bei Platinsorten von deutlich verschiedenem δ. Man erkennt die Mängel der einfachen Regel am besten, wenn man die

Platintemperatur $pt = 100 \frac{w - w_0}{w_{100} - w_0}$ der Thermometer berechnet, die bei konstantem Zusatzwiderstand Δ und gleicher wahrer Temperatur für alle Platinthermometer die gleiche sein müßte. Dies trifft im allgemeinen nicht zu. Die Platintemperatur des aus englischer Quelle stammenden Platins I (Tabelle 12) unterscheidet sich bei —193° von der Platintemperatur der übrigen Thermometer (Draht von Heraeus in Hanau) um etwa 0,5°.

Sieht man Pt IV als rein an, so wächst Δ fur Pt I mit der Temperatur, und zwar für tiefe Temperaturen rasch, fur hohere Temperaturen langsamer, nur in gewissen Grenzen kann man die Änderung mit der Temperatur genügend genau durch eine Gerade darstellen. Andere mit Pt IV verglichene Platinsorten besitzen ein Δ, das von den tiefsten Temperaturen bis zu 450° in erster Naherung als konstant betrachtet werden kann. Kleine Änderungen sind aber stets deutlich und mussen bei einer Meßgenauigkeit von etwa 0,01° berucksichtigt werden.

§ 30. Widerstandsthermometer unterhalb —193°.

In dem Bereich sehr tiefer Temperaturen herrschen noch große Unsicherheiten. Dewar[2]) betont bereits, daß die Widerstandskurve des Platins hier einen Wendepunkt besitzt, unterhalb dessen der Widerstand beschleunigt und oberhalb dessen er verzogert mit wachsender Temperatur zunimmt. Dies Verhalten ist durch Onnes und J. Clay[1]) sowie Onnes, Braak und Clay[1]) bestätigt worden, die ihre Beobachtungen bis herab zu —259° erstreckten. Diese Autoren haben große Mühe darauf verwendet, einen analytischen Ausdruck fur die Widerstandskurve zu finden, doch gelang es ihnen selbst durch Formeln mit 4 und 5 Gliedern nicht, dies Ziel zu erreichen.

Ein von Onnes[10]) bei der Temperatur des flüssigen Heliums untersuchter Platindraht erwies sich zwischen 10 und 1,5° abs. unabhängig von der Temperatur. Sein Widerstand betrug hier 0,014, wenn man den Widerstand bei 0° mit 1 bezeichnet. Durch zahlreiche Messungen haben es die holländischen Forscher wahrscheinlich gemacht, daß der Widerstand reiner Metalle mit abnehmender Temperatur (wenigstens solange diese nicht unter einen sehr kleinen Betrag sinkt) dem Werte 0 zustrebt. Nur für unreine Metalle scheint ein Restwiderstand übrig zu bleiben [vgl. W. Guertler[1])].

Neuerdings hat Kamerlingh Onnes[11, 14]) die höchst merkwürdige Tatsache entdeckt, daß der Widerstand sehr reiner Metalle im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums plötzlich auf einen un-

meßbar kleinen Wert sinkt. Für Quecksilber tritt dies bei 4,2°, für Zinn bei 3,8° und für Blei bei 6° abs. ein. Man wird annehmen müssen, daß auch für Platin eine solche Grenztemperatur besteht.

Für Blei tritt der oben erwähnte Wendepunkt der Widerstandskurve, jenseits dessen jede Extrapolation einer für höhere Temperaturen gültigen Formel großen Fehlern ausgesetzt ist, erheblich tiefer als für Platin ein. Auf diesen Vorzug des Bleies dem Platin gegenüber hat Nernst[3,4]) besonders hingewiesen, und vorgeschlagen, für sehr tiefe Temperaturen Thermometer aus diesem Material zu verwenden. Für reines Blei ist der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° $\alpha = 0{,}004\,22$, sein spezifischer Widerstand ist etwa doppelt so groß als derjenige des Platins Es läßt sich aber nicht in sehr dünne Drahte ausziehen; man verwendet solche von 1 mm Durchmesser und erhält dann bei 50 cm Länge einen Widerstand von 0,15 Ohm bei 0°. Die größere Dicke des Drahtes gestattet aber auch eine stärkere Strombelastung, so daß die Messung genau genug durchgeführt werden kann. Einige Messungen des Verfassers[6,8]), die sich von —253° bis herauf zu +100° erstreckten, zeigten, daß das Bleithermometer zwar an Zuverlässigkeit dem Platinthermometer deutlich nachsteht, daß es aber, wenn man von der ersten Erwärmung bzw Abkühlung auf die extremste Temperatur absieht, auf einige Hundertstel Grad sicher ist. Unreines Blei weist erheblich größere Schwankungen des Widerstandes auf, die sich auch in dem Temperaturkoeffizienten α zeigen.

Nach den Beobachtungen des Verfassers[6]) gelten für reinstes Kahlbaumsches Blei die in Tabelle 15 aufgeführten Widerstandsverhältnisse W, wenn die absolute Temperatur T in der Skala des Wasserstoffthermometers konstanten Volumens (Anfangsdruck 780 mm) gemessen wird.

Tabelle 15.

T	$W = \frac{w}{w_0}$	T	$W = \frac{w}{w_0}$	T	$W = \frac{w}{w_0}$
80°	0,2593	160°	0,5570	230°	0,8272
90	0,2961	170	0,5950	240	0,8668
100	0,3330	180	0,6331	250	0,9067
110	0,3700	190	0,6714	260	0,9470
120	0,4070	200	0,7098	270	0,9874
130	0,4442	210	0,7487	273,1	1,0000
140	0,4817	220	0,7878	373,1	1,4220
150	0,5193				

Zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und derjenigen des flüssigen Wasserstoffs fehlt es gänzlich an zuverlässigen Beobachtungen über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur. Zu angenäherten Werten für die gesuchten Größen kann man durch theoretische Betrachtungen gelangen, die allerdings einen ziemlich speziellen Charakter tragen und keineswegs alle in das gleiche Gebiet gehörigen Erscheinungen zu umfassen vermögen.

Die von Riecke und Drude begründete und von H. A. Lorentz[2]) weiter ausgebaute Theorie nimmt an, daß der Elektrizitätstransport durch Elektronen besorgt wird, die sich frei zwischen den Molekülen bewegen und den für die Gastheorie gültigen Gesetzen gehorchen. Nach diesen Vorstellungen ist die mittlere kinetische Energie aller frei beweglichen Teilchen gleich groß, und zwar gleich kT, d. h. proportional der absoluten Temperatur T. Für den spezifischen Widerstand ergibt sich nach H. A. Lorentz die Beziehung

$$w = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \frac{mu}{Nle^2},$$

die bis auf den Zahlenfaktor wenig von speziellen Annahmen abhängt. Es bedeutet N die Anzahl der Elektronen im Kubikzentimeter, m ihre Masse, e ihre Ladung, u ihre mittlere Geschwindigkeit, l ihre mittlere freie Weglänge. Die Frage, wie weit u, N, l von der Temperatur abhängen, wird von den einzelnen Theorien nicht vollständig beantwortet. Neuerdings wird angenommen [F. A. Lindemann[1]) und W. Wien[3])], daß in tiefer Temperatur $\frac{u}{N}$ unabhängig von T und daß für die gesuchte Temperaturfunktion des Widerstandes w wesentlich die freie Weglänge l ausschlaggebend ist. Diese ist ihrerseits von der Amplitude der hin und her schwingenden Metallatome abhängig, mit denen die Elektronen Zusammenstöße erleiden. Die Amplitude steht in naher Beziehung zur Energie E des schwingenden Teilchens, die nach der Planckschen Quantentheorie von Einstein zu

$$E = \frac{\varkappa \nu}{e^{\frac{\gamma \nu}{T}} - 1}$$

angesetzt ist. Es ist dies ein Ausdruck, der nur für sehr hohe Temperaturen die von der älteren Anschauung geforderte Proportionalität zwischen Energie und Temperatur liefert. γ und $\varkappa$ sind Konstanten und ν ist die Anzahl der pro Sekunde vom Atom ausgeführten Schwingungen. Das Produkt $\gamma\nu$ läßt sich aus der spezifischen Wärme [Nernst und Lindemann[1])] oder der Kompressi-

bilität sowie dem Verhältnis von Atomwärme zum Ausdehnungskoeffizienten [Grüneisen[2])] berechnen.

Es ist hiernach zu erwarten, daß in sehr tiefer Temperatur, wo wegen der geringen Schwingungsenergie der Atome die Verhältnisse einfach werden, der Widerstand W als Funktion von $\frac{T}{\gamma\nu}$ darstellbar ist. Kamerlingh Onnes[10]) sowohl wie Nernst[4]) haben, von derartigen Erwägungen ausgehend, mehr oder weniger empirische Formeln für den Widerstand der Metalle in tiefer Temperatur aufgestellt. Die Nernstsche Formel lautet

$$W = \frac{A}{e^{\frac{a}{T}} - 1} + B;$$

sie wurde von F. A. Lindemann[1]) abgeändert und in die Form

$$W = \frac{A}{e^{\frac{a}{T}} - 1} + \frac{B}{\sqrt{e^{\frac{a}{T}} - 1}} + C,$$

gebracht; hierbei ist a nahe $\gamma\nu$.

Da auch der Energieinhalt und die spezifische Wärme der Körper durch eine Funktion von $\frac{T}{\gamma\nu}$ dargestellt werden können, so ist ein Zusammenhang dieser Eigenschaften mit dem elektrischen Widerstand zu erwarten, worauf besonders Nernst hingewiesen hat.

Grüneisen[3]) hat gezeigt, daß in tiefer Temperatur eine überraschende Proportionalität zwischen dem Widerstand einerseits und dem Produkt von absoluter Temperatur T und Atomwärme C_v andererseits besteht. Für letztere Größe setzt er nach der Theorie von Debye[1]), die auf der Grundlage der Quanten aufgebaut ist und sich dem Beobachtungsmaterial gut anschließt,

$$C_v = K\left[\frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}\right]$$

Hierbei ist $\xi = \frac{\gamma\nu}{T}$ und $x = \frac{\gamma\nu_m}{T}$. $\gamma\nu_m$ bezeichnet eine für jedes Metall charakteristische Konstante, die sich aus den elastischen Eigenschaften des Materials berechnen läßt und sich z. B.

für Cu	Ag	Au	Ni	Pb	Pd	Pt	
zu 330	210	170	440	92	200	230	ergibt.

Fur Temperaturen in der Nähe von $T = 0$ wächst C_v proportional mit T^3, also w proportional T^4. Im speziellen ist fur

$\frac{1}{x} = \frac{T}{\gamma \nu_m} =$	0	0,025	0,05	0,1	0,2	0,5	1	∞
$\frac{C_v}{K} =$	0	0,0012	0,0097	0,076	0,369	0,825	0,952	1,000

Der Gultigkeitsbereich der Grüneisenschen Beziehung erstreckt sich bis etwa $\frac{1}{x} = 1$. Für sehr tiefe Temperaturen $\left(\text{kleine } \frac{1}{x}\right)$ ist der Wert der charakteristischen Konstanten mit großer Genauigkeit erforderlich, um auf diese Weise den Widerstand mit einiger Sicherheit ermitteln zu konnen. Die Angaben, welche verschiedene Autoren uber die Große von $\gamma \nu_m$ machen, gehen noch um 10 Proz. und mehr auseinander.

Die an den reinsten Metallen durchgeführten Widerstandsmessungen konnen durch diese Beziehungen zwar mit gewisser Naherung, aber bei einem größeren Temperaturbereich nicht innerhalb der Meßgenauigkeit dargestellt werden, auch dann nicht, wenn man die Große $\gamma \nu$ moglichst gunstig aus dem Widerstand selbst bestimmt. Der Grund hierfur kann sein, daß entweder die Metalle noch nicht den erforderlichen Grad der Reinheit besitzen, oder daß die Theorie nicht streng gilt. Wertvoll aber bleiben die allgemeinen Gesichtspunkte, die sich bei diesen Betrachtungen ergeben. So liefern sie uns ohne weiteres den Aufschluß über die große Verschiedenheit in den Temperaturkoeffizienten α verschiedener Metalle zwischen 0 und 100°. Je kleiner $\gamma \nu$, um so naher muß innerhalb des Fundamentalabstandes der Widerstand proportional mit T wachsen, und um so näher muß $\alpha = 0{,}003\,67$ sein. Bei Metallen mit großer Frequenz der Atomschwingung dagegen, wie Nickel, muß α erheblich großer sein Blei, für das im Fundamentalintervall die Forderung $\frac{1}{x} < 1$ bei weitem nicht mehr erfüllt ist, verhält sich etwas abweichend Wir finden aber die schon oben erwähnte Tatsache bestätigt, daß die Widerstandskurve dieses Metalles in sehr viel tieferer Temperatur, als es beim Platin der Fall ist, jenen steilen Abfall erleidet, der die Berechnung der Temperatur aus dem Widerstand erschwert.

Tabelle 16 für den Widerstand von Platin und Blei zwischen $T = 20$ und $T = 100°$ ist nach Beobachtungen an dem reinsten bisher zugänglichen Material zusammengestellt. Für andere Metalle siehe J. Clay[1]). Die zwischen der Temperatur der flüssigen Luft ($T = 80°$) und derjenigen des flüssigen Wasserstoffs ($T = 20°$)

Tabelle 16.

Platin			Blei	
T	W	$\frac{dW}{dT}\cdot 10^3$	W	$\frac{dW}{dT}\cdot 10^3$
20	0,006	0,6	0,029	3,5
30	0,018	1,3	0,068	3,9
40	0,042	1,9	0,108	4,0
50	0,077	3,2	0,148	3,9
60	0,117	4,1	0,186	3,8
70	0,159	4,3	0,223	3,7
80	0,203	4,4	0,259	3,7
90	0,246	4,3	0,296	3,7
100	0,289	4,3	0,333	3,7

liegenden Werte sind nach den soeben erwähnten Beziehungen von Grüneisen und Debye interpoliert.

Bemerkenswert ist, daß der Widerstand von Blei bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs von verschiedenen Autoren übereinstimmend gefunden ist (vgl. Onnes u. Clay[3]), Nernst[3]) und Henning[3]). Nach Matthiesen gehört das Blei ebenso wie das Zinn zu den Metallen, bei denen der Temperaturkoeffizient gar nicht und der spezifische Widerstand nur nach der Mischungsregel durch Verunreinigungen beeinflußt wird. Die Verunreinigungen treten also bei Blei wenig hervor. Vielleicht ist der Umstand wesentlich, daß sich mit Blei keine Mischkristalle bilden. Für Platin ist die Übereinstimmung dagegen gering (vgl. Tabelle 12). Nach Mylius[1]) ordnet man das beste im Handel erhältliche Platin und Blei in die Reinigungsstufe 4 ein, d. h. sie enthalten maximal 0,01 Proz. Verunreinigungen.

Ganz besonders empfindlich gegen Verunreinigungen scheint Gold zu sein. Nach Onnes u. Clay[3]) verhalten sich bei $T = 20{,}4^0$ die Widerstände zweier Golddrähte mit 0,03 und 0,005 Proz. Verunreinigung wie 45 : 8

§ 31. Widerstandsthermometer aus Nickel und Quecksilber.

Außer den erwähnten Widerstandsthermometern sind gelegentlich solche aus Nickel oder Quecksilber angewendet worden, deren Reduktion auf die wahre Temperatur weniger genau bekannt ist als bei den Platinthermometern. Nickel ist nur für mäßig hohe Temperaturen brauchbar, da es bei 300° Molekularumwandlungen erleidet; in tieferer Temperatur ist es zur Messung gut geeignet, da es den Vorteil eines großen Temperaturkoeffizienten ($\alpha = 0{,}006$) und also

großer Empfindlichkeit besitzt. Quecksilber bietet den Vorzug, daß es leicht sehr rein hergestellt werden kann. Ungünstig ist zwar der kleine Temperaturkoeffizient des flüssigen Quecksilbers, den Jaeger und v. Steinwehr[3, 4]) zu 0,00098765 angeben. Diese Autoren weisen darauf hin, daß Widerstandsthermometer aus flüssigem Quecksilber von Vorteil sein können, wenn es sich darum handelt, innerhalb des Fundamentalabstandes Temperaturen mit großer Genauigkeit festzulegen, ohne daß einstweilen eine wirkliche Messung der Temperatur mit gleicher Genauigkeit möglich wäre. Es genügt, den Widerstand außer bei der unbekannten Temperatur noch beim Eispunkt zu messen. Dadurch erhält man eine vollständig definierte und jederzeit reproduzierbare Größe, weil beim Quecksilber keine Inhomogenitätsstellen auftreten können, wie sie zweifellos beim Platin vorhanden sind und dessen Widerstand beeinflussen. Man kann also, solange es sich nur um die Reproduzierbarkeit handelt, beim Quecksilberwiderstandsthermometer den 100-Punkt, der stets mit gewissen Unsicherheiten behaftet ist, vermeiden oder ihm eine untergeordnete Bedeutung beimessen.

Von Wichtigkeit ist die thermische Ausdehnung des Kapillarrohres, in das das Quecksilber (im Vakuum) eingefüllt wird. Bedient man sich eines Rohres aus Quarzglas, so findet man das Widerstandsverhältnis W des Quecksilbers bei der Temperatur t um $0{,}54 \,.\, 10^{-6} t \,.\, W$ kleiner, als es sich in einer Kapillare der Ausdehnung 0 ergeben würde. Dem entspricht, in Temperatur ausgedrückt, eine Korrektion von 0,028° bei 50° Für die Abhängigkeit des Quecksilberwiderstandes von der Temperatur fanden Kreichgauer u. Jaeger[1])

$$W = \frac{w}{w_0} = 1 + 883 \,.\, 10^{-6} t + 1{,}26 \,.\, 10^{-6} t^2.$$

Die obere Grenze für das Quecksilberwiderstandsthermometer ist durch den Siedepunkt (350° bei 1 Atm.) des Quecksilbers gegeben. Auch kann man es nicht unterhalb des Erstarrungspunktes (— 39°) verwenden, da beim Übergang zur festen Phase der spezifische Widerstand sich unregelmäßig ändert und zwar auf etwa den vierten Teil abnimmt [vgl. z. B Baltruszajtis[1])].

C. Thermoelemente.

§ 32. Allgemeines.

Die Messung der Temperatur mittels der thermoelektrischen Kraft ist in brauchbarer Weise zuerst von Le Chatelier und Barus im Jahre 1887 durchgeführt worden. Regnault hatte 30 Jahre

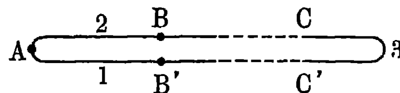
vorher, allerdings bei ungünstiger Versuchsanordnung, in dieser Richtung zu keinen zuverlässigen Resultaten gelangen können. Seine große Autorität in Fragen der messenden Physik verhinderte lange Zeit die Wiederaufnahme der Versuche zur thermoelektrischen Messung der Temperatur.

Seit der Entdeckung Seebecks (1821) ist bekannt, daß in einem Kreise, welcher aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzt ist, deren Lötstellen sich auf verschiedener Temperatur befinden, eine elektromotorische Kraft erzeugt wird und ein elektrischer Strom fließt. Die elektromotorische Kraft wächst im allgemeinen mit der Temperaturdifferenz der Lötstellen.

Für hohe Temperaturen kommt fast nur das Element von Le Chatelier[1]) in Betracht, dessen Schenkel aus Pt und Pt mit 10 Proz. Rh bestehen. Dasjenige von Barus, bei dem der Gehalt an Rh durch solchen an Ir ersetzt ist, besitzt dagegen gewisse Nachteile. Unterhalb 300° bedient man sich meist der Kombination Eisen/Konstantan oder Kupfer/Konstantan.

Die übliche Anordnung des Thermoelementes ist die folgende. Die beiden thermoelektrisch gegeneinander wirkenden Metalle, etwa Eisen und Konstantan, seien (vgl. Fig. 15) 1 und 2 Die Lötstelle A

Fig. 15



möge sich auf der zu messenden Temperatur befinden. Die anderen Enden der Drähte sind nicht direkt miteinander verbunden, sondern erst unter Zwischenschaltung von Kupferdrähten und der Instrumente (bezeichnet mit 3), die zur Spannungsmessung dienen. Hält man die Lötstellen B und B' auf gleicher Temperatur (meist 0°), so ist die thermoelektrische Wirkung die gleiche, als wenn die Enden B und B' direkt aneinander gelötet wären. Der Grund hierfür liegt in der Gültigkeit des additiven Gesetzes, welches besagt, daß in einem Kreise von drei Metallen und bei gleicher Temperatur aller Lötstellen die Thermokraft zwischen Draht 1 und 2 vermehrt um die Thermokraft zwischen Draht 2 und 3 gleich der Thermokraft zwischen Draht 1 und 3 ist. Wäre dies nicht der Fall, so müßte durch den Kreis der drei Metalle ein Strom fließen, also auch Wärme erzeugt werden, ohne daß Temperaturdifferenzen vorhanden sind, was dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik widersprechen würde.

Ein Vorzug der Thermoelemente ist, daß man mit ihnen die Temperatur an Stellen sehr geringer Ausdehnung messen kann, doch muß man dafür sorgen, daß durch die Wärmeleitung der Drähte keine Fehler entstehen. Unterhalb 700 oder 800° liefern die Thermoelemente nicht die Genauigkeit des Platinthermometers. Über 1000° sind sie aber, von den Strahlungspyrometern abgesehen, die einzigen sekundären Thermometer, welche für exakte Messungen brauchbar sind. Handelt es sich um die Beobachtung kleiner Temperaturdifferenzen in der Nähe von Zimmertemperatur, so kann man durch Hintereinanderschaltung mehrerer Elemente große Empfindlichkeit erzielen, da sich die elektromotorischen Kräfte addieren, wenn die Lötstellen gerader Ordnungszahl auf die eine, diejenigen ungerader Ordnungszahl auf die andere Temperatur gebracht werden. Die Thermosäule von Melloni [durch Rubens[1]) erheblich verbessert] ermöglicht, bei 20 Lötstellen noch Temperaturdifferenzen von einem millionstel Grad zu messen (vgl. § 49).

Einfluß des Druckes. Befindet sich ein Thermoelement unter sehr hohem Druck, so ist seine elektromotorische Kraft eine andere als unter gewöhnlichen Umständen. Indessen handelt es sich hier nur um sehr kleine Unterschiede, die sehr selten in Betracht kommen [vgl. Wagner[1])].

Eichung der Thermoelemente. Die arithmetischen Ausdrücke, welche für die elektromotorische Kraft verschiedener Thermoelemente empirisch aufgestellt sind, besitzen je nach dem Temperaturbereich, in dem sie Geltung haben, zwei oder drei Konstanten. Diese bestimmt man durch Beobachtung der Thermokraft bei ebenso vielen Temperaturen, die möglichst gleichmäßig über das ganze Intervall der Messung zu verteilen sind. Die Eichung geschieht für gewöhnlich bei den Schmelz- oder Siedepunkten reiner Stoffe. Die Temperatur einer großen Anzahl dieser Fixpunkte kennt man mit genügender Genauigkeit (s. Kapitel 6).

Man schützt das Thermoelement durch ein unten geschlossenes Porzellanrohr und führt es so in den Dampf oder die Schmelze ein. Handelt es sich um den Schmelzpunkt eines wenig oder gar nicht oxydierenden Metalles (Palladium, Gold), so ist die sogenannte Drahtmethode, bei der man äußerst wenig Material braucht, zu empfehlen. Man schmilzt ein etwa 5 mm langes Drahtstückchen des betreffenden Metalles (in die heiße Lötstelle) als Verbindungsstück zwischen die beiden Schenkel des Thermoelementes und beobachtet bei langsam verstärkter Heizung des Elementes seine Thermokraft im Augenblick des Durchschmelzens der heißen Lötstelle.

§ 33. Thermodynamik des Thermoelementes.

Die Versuche, auf theoretischem Wege eine Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft e des Thermoelementes und der Temperatur herzuleiten, haben bisher zu keinem Resultat geführt, das greifbare Anhaltspunkte liefert.

Der Vorgang in dem Thermoelement ist ziemlich verwickelt. Der entstehende elektrische Strom von der Stärke i löst an den Lötstellen 1 und 2 Peltiereffekte aus, d. h. es werden an ihnen die Wärmemengen $-i\pi_1$ und $i\pi_2$ aufgenommen. Außerdem wird aber dem Thermoelement längs eines jeden Drahtes noch ein Wärmequantum (Thomson-Effekt) zugeführt, das mit

$$i\int_{T_1}^{T_2} \sigma_1 \, dT \quad \text{und} \quad i\int_{T_2}^{T_1} \sigma_2 \, dT$$

bezeichnet werden möge. Die Summe dieser Energien wird in die elektrische Energie ie umgesetzt, so daß im ganzen

$$ie = i\left\{\pi_2 - \pi_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_1 - \sigma_2)\, dT\right\}$$

oder

$$e = \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{d\pi}{dT} + \sigma_1 - \sigma_2\right] dT \quad \dots\dots\dots \quad (83)$$

Ferner ist nach dem zweiten Hauptsatz (§ 6)

$$-\frac{\pi_1}{T_1} + \frac{\pi_2}{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}\, dT = 0$$

oder

$$\int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi}{T}\right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}\right] dT = 0 \quad \dots\dots\dots \quad (84)$$

Aus den Gleichungen (83) und (84) folgt

$$e = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\pi}{T}\, dT.$$

Da π nur an den Lötstellen von 0 verschieden ist, so ergibt sich also aus rein thermodynamischen Betrachtungen, daß die Thermokraft homogener Drähte nur von der Temperatur der Lötstellen abhängt. Der Thomson-Effekt σ ist gänzlich eliminiert, und die Temperaturverteilung längs der Drähte spielt keine Rolle.

Die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur steht nach der abgeleiteten Gleichung in naher Beziehung zur Abhängigkeit des Peltier-Effektes von der Temperatur. Zu einem brauchbaren Resultate gelangt man aber hierdurch nur, wenn $T_2 = T_1 + \tau$ und τ eine so kleine Größe ist, daß π_2 und π_1 sich von ihrem Mittelwert π' nicht merklich unterscheiden. Dann ist nämlich

$$e = \pi' ln \frac{T_2}{T_1} = \pi' \frac{\tau}{T_1},$$

d. h. die Thermokraft ist der Temperaturdifferenz der Lotstellen proportional, wenn diese sehr klein ist.

Empirische Formeln für die Thermokraft Innerhalb gewisser Grenzen haben sich einige empirische Formeln bewährt. Für den Fall, daß sich die eine Lotstelle auf t^0, die andere auf 0^0 befindet, setzt Avenarius[1])

$$e = at + bt^2,$$

Stansfield[1])

$$e = a + b\left(\frac{t}{2} + 273\right) - c\,log_{10}\left(\frac{t}{2} + 273\right),$$

Holman[1])

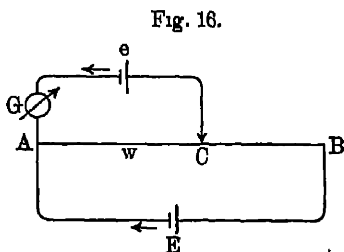
$$e = at^b.$$

§ 34. Messung der Thermokraft.

Die Messung der Thermokraft geschah früher vielfach durch Beobachtung der durch das Element fließenden Stromstärke. Dies hat den Nachteil, daß die Angaben vom Widerstand der Drähte und ihrer Temperatur abhängig sind. Man mißt deshalb besser die elektromotorische Kraft des Elementes, und zwar durch Vergleich mit der elektromotorischen Kraft eines Normalelementes. Für ein internationales Weston-Element beträgt diese in der Nähe von $t = 20^0$

$$1{,}0183\,[1 - 0{,}00004_0\,(t - 20)]\ \text{Volt.}$$

Fig. 16.



Die Vergleichung findet nach dem üblichen Kompensationsverfahren auf folgende Weise statt: In der durch Fig. 16 angedeuteten Schaltung sei AB ein Brückendraht mit einem Schleifkontakt C. Die vom Akkumulator E und vom Normalelement e ausgehenden Ströme seien entgegengesetzt gerichtet. Der Schleifkontakt wird so eingestellt, daß das Galvanometer G keinen Ausschlag zeigt und also

durch das Normalelement kein Strom fließt. Bezeichnet man mit E und e gleichzeitig die elektromotorischen Kräfte, ferner mit W den gesamten Widerstand im Stromkreise des Akkumulators und mit w den Widerstand zwischen A und C, so ist im Falle des Gleichgewichtes

$$e = \frac{E}{W} w.$$

Ersetzt man nun das Normalelement durch das Thermoelement, und bezeichnet man die zugehörigen Größen mit e' und w', so ist

$$e' = \frac{E}{W} w'$$

und also

$$e' = e \frac{w'}{w}.$$

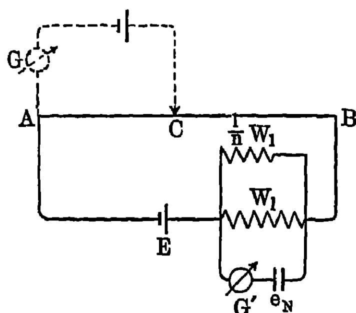
Voraussetzung ist, daß während der Messung alle Größen im Kreise des Akkumulators ungeändert bleiben.

Schaltet man in diesen Kreis ein geeichtes Amperemeter ein, das den Strom J anzeigen möge, so kann man bei geringen Ansprüchen an Genauigkeit das Normalelement entbehren, da $e' = Jw'$ ist. Die Beobachtung läßt sich dadurch beträchtlich verfeinern, daß man nach dem Vorschlage von Lindeck[1]) [vgl. auch Holmann[2])] den Widerstand zwischen A und C konstant läßt, etwa eine Normalbüchse von 0,01 Ohm an seine Stelle setzt, und den Widerstand W im Akkumulatorenkreise so lange verändert, bis das Galvanometer G vollständige Kompensation anzeigt. Es genügt dann bei vielen Messungen, den Strom J mit einem Milliamperemeter zu messen, denn 0,001 Amp. entspricht in diesem Falle der Thermokraft 10 Mikrovolt und bei dem verhältnismäßig unempfindlichen Platin/Platinrhodiumelement einer Temperaturänderung von etwa 1°.

Höhere Genauigkeit erzielt man, wenn man die elektromotorischen Kräfte mit einem der zahlreich konstruierten Kompensationsapparate beobachtet. Große Vorzüge besitzt der von Diesselhorst angegebene, der in der oben für die Platinthermometrie (§ 26) geschilderten Anordnung noch ein Zehntel Mikrovolt mit Sicherheit zu beobachten erlaubt. In diesem Falle ist allerdings die maximal meßbare Spannung nur 0,1 Volt, so daß der Vergleich mit dem Normalelement nicht unmittelbar erfolgen kann. Die Messung wird am einfachsten, wenn man die Abgleichung so vornimmt, daß die Stromstärke J im Hauptkreise 0,1 oder 0,01 oder 0,001 Amp. beträgt, da dann die gesuchte Spannung des Thermoelements $e = 0{,}1\,w$ oder $0{,}01\,w$ oder $0{,}001\,w$ ist, also mit dem Widerstande w sofort am Kompensationsapparat abgelesen werden kann.

Die Abgleichung der Stromstarken J im Hauptkreise erreicht man bei dem Diesselhorstschen Apparat durch folgende Hilfsschaltung [Diesselhorst[2])]. Die Abzweigung zwischen A und C (Fig. 17) sei ausgeschaltet oder stromlos. Den Hauptstrom J schickt man durch einen Widerstand W_1, zu dem der Widerstand $\frac{1}{n} W_1$ sowie das Galvanometer G' nebst dem Normalelement e_n sich im Nebenschluß befinden. Ist G' durch Veränderung eines nicht gezeichneten, im Hauptstromkreis angeordneten Hilfswiderstandes stromlos gemacht, und nennt man die durch W_1 und $\frac{1}{n} W_1$ fließenden Ströme i_1 und $n i_1$, so ist

Fig. 17.



$$J = (n+1) i_1 \text{ und } e_n = i_1 W_1,$$

also

$$J = \frac{n+1}{W_1} e_n.$$

Wählt man $W_1 = 10183$ Ohm, und ist $n = 0$, so ist $J = 0{,}0001$ Amp. Unter gleichen Umständen aber für $n = 9$ oder 99 oder 999 ist $J = 0{,}001$ oder 0,01 oder 0,1 Amp. Ein von Diesselhorst (l. c.) angegebener Widerstandskasten erlaubt, die Stromstärke J in diesen Grenzen durch Versetzen eines Stöpsels zu verändern und gleichzeitig den Widerstand W_1 in geringen Grenzen zu verschieben, um dem Umstande Rechnung zu tragen, daß die elektromotorische Kraft der Normalelemente nicht stets den gleichen Wert besitzt.

Wenn die Temperatur nur angenähert (auf etwa 10°) gemessen werden soll, so kann man die Enden des Thermoelementes direkt mit einem Galvanometer (einige hundert Ohm Widerstand) verbinden. Zeigergalvanometer, welche bis etwa 20 Millivolt reichen und gleichzeitig mit einer Temperaturskala für das Element Platin gegen Platin mit 10 Proz. Rhodium versehen sind, werden von Hartmann und Braun, Keiser und Schmidt und besonders von Siemens und Halske geliefert. Die besten Instrumente vereinigen einen kleinen Temperaturkoeffizienten mit einem hohen Widerstande (340 bis 400 Ohm). Diese letztere Eigenschaft ist wesentlich, da der Widerstand des Thermoelementes und dessen Änderung bei wechselnder Temperatur gegen den Widerstand des ganzen Kreises klein sein muß.

§ 35. Störungen der Thermokraft.

Die Messung der Thermokraft ist mannigfachen Störungen ausgesetzt.

Zunächst ist darauf zu achten, daß in der Meßanordnung (in Fig. 15 mit $BCC'B'$ bezeichnet) keine sekundären Thermokräfte auftreten. Bei allen anderen Beobachtungen auf elektrischem Gebiete kann man dieselben durch Kommutieren des Meßstromes unschädlich machen. Bei den Thermoelementen verbietet sich das Verfahren von selbst. Darum müssen überall, wo sich an Kupfer ein anderes Metall ansetzt (wie es bei den Meßinstrumenten der Fall sein kann), die beiden Verbindungsstellen nach Art der Lötstellen B und B' auf gleicher Temperatur gehalten werden. Praktisch erreicht man dies, wenn man die beiden Verbindungsstellen räumlich nahe aneinander rückt und sie mit einem Wärmeschutz (Watte) umgibt. Geschieht dies nicht, so können schon geringe Luftströmungen, die beide Verbindungsstellen verschieden stark abkühlen, die Genauigkeit der Messung sehr beeinflussen. Am besten verbindet man mit den Kupferzuleitungen nur solche Metalle, welche gegen Kupfer keine oder nur sehr geringe Thermokräfte besitzen. Diese Bedingung wird gut von Manganin erfüllt, das schon wegen seines kleinen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens fast überall zur Herstellung elektrischer Widerstände verwendet wird.

Störende Thermokräfte können aber auch längs der Schenkel 1 und 2 des Elementes entstehen. Dies ist immer der Fall, wenn die Drähte nicht völlig homogen sind und gleichzeitig die Temperatur von Ort zu Ort wechselt. Die Erscheinung ist die gleiche, als wenn es sich um Drähte handelt, die aus verschiedenem Material zusammengesetzt sind. Bei dem inhomogensten Draht treten keine Thermokräfte auf, wenn er sich überall auf der gleichen Temperatur befindet. Störende Thermokräfte entstehen darum weniger in der Nähe der Lötstelle, da hier der Draht meist auf einer längeren Strecke gleichförmig geheizt ist, als vielmehr in dem Bereich des größten Temperaturgefälles.

Die Gründe für die Inhomogenität sind verschiedener Art. Schon bei der Fabrikation kann der Draht weniger durch chemische als durch rein physikalische Prozesse (etwa beim Ausglühen) ungleichmäßige Beschaffenheit erlangen. Dies ist besonders bei Konstantan beobachtet worden.

Verschiedenheit in der Härte macht sich thermoelektrisch sofort bemerkbar. Elemente, die in hoher Temperatur verwendet werden

sollen, müssen darum vor dem Gebrauch ausgeglüht werden, anderenfalls wird der sich bei der Messung auf hoher Temperatur befindende Teil weich, während der Rest die ihm infolge des Ziehens erteilte Härte behält. Knicken und scharfes Biegen eines weichen Drahtes ruft die ursprüngliche Härte wieder hervor und ist deshalb zu vermeiden.

Aber auch bei ausgeglühten Thermoelementen tritt eine Veränderung der thermoelektrischen Kraft während längeren Gebrauchs bei hoher Temperatur ein. Zum Teil ist dafür die Strukturänderung der Metalle, die Kristallisation [Holborn und Henning[1])] verantwortlich zu machen, die besonders stark bei den Platin-Iridium-Legierungen auftritt. Auch Zustandsänderungen des Metalles wirken im gleichen Sinne. Bei Nickel tritt eine solche in der Nähe von 300° ein. Braucht man ein Element mit Nickel als einen Schenkel oberhalb dieser Temperatur, so befindet sich der Punkt, an dem gerade die Umwandlung stattfindet, je nach der Temperatur stets an anderer Stelle des Drahtes.

Ein weiterer Grund für die Inhomogenität der Schenkel des Thermoelementes liegt in der Zerstäubung der Metalle, die besonders in hoher Temperatur stark hervortritt. Nach Versuchen von Holborn und Henning[1]) verlieren Metallstreifen von 10 cm Länge und 5 mm Breite, die eine Stunde lang bei der Temperatur t in Luft elektrisch geglüht werden, folgende Gewichtsmengen in Milligramm:

Temperatur t	Ir	Pt	Rh
1200°	12	—	—
1700	70	7,0	5,7
2200	280	—	—

Am lebhaftesten zerstäubt Iridium Dieses Metall geht bei 900° eine Sauerstoffverbindung ein, die von 1300° an so flüchtig ist, daß sich auf dem Metall keine Oxydhaut mehr bilden kann. Man erkennt aber deutlich schwarze Dämpfe, die von dem Metall ausgehen und sich an kälteren Stellen, unter Umständen als dicke Rußschicht, niederschlagen. Infolge der Zerstäubung wird die Thermokraft des Barusschen Elementes in der Hitze ständig kleiner, da erstens der mit Iridium legierte Schenkel immer ärmer an diesem Metall wird und zweitens der Platinschenkel, der mit den Dämpfen in Berührung kommt, sich mit Iridium legiert. Aber auch das Le Chateliersche Element wird verdorben, wenn sich in seiner Nähe Iridium auf

hoher Temperatur befindet, z. B. in der Heizspule des Ofens. Am starksten beeinflußt wird stets der Platindraht, da ein kleiner Zusatz die Thermokraft eines reinen Metalles stärker ändert als diejenige einer Legierung.

Für genaue Messungen muß darum Iridium gänzlich ausgeschlossen bleiben. Es ist auch zu bedenken, daß das Platin des Handels stets etwas Iridium enthält, das sich schädlich bemerkbar machen kann.

Man kann die Elemente gegen die Iridiumstäubung nur dadurch schützen, daß man sie in eine für Gase undurchlässige Hülle schließt. Als solche kommen Röhrchen aus glasiertem Porzellan oder glasierter Marquardtscher Masse (Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin) in Betracht, die bis 1500° brauchbar sind. Besser ist Quarzglas, das man nach Holborn und Valentiner[1]) bis 1600° anwenden kann, allerdings nur unter häufiger Erneuerung der Röhrchen, da beim Erkalten der Quarz in die sehr brüchige Modifikation des Tridymits übergeht.

Verringert wird die Stäubung des Iridiums, die bei Ausschluß von Sauerstoff gänzlich aufhört [Holborn und Austin[1])], wenn man durch den betreffenden Ofen einen langsamen Stickstoffstrom hindurchstreichen läßt.

Auch die sehr viel schwächere Stäubung des Rhodiums macht sich deutlich bemerkbar. So ist festgestellt, daß aus dem Platinrhodiumdraht etwas Rhodium verdampft und sich auf dem Platinschenkel des Elementes niederschlagt. Man kann sich dagegen schützen, wenn man das Element in gestreckter Form durch den Ofen zieht und also die beiden Schenkel möglichst weit voneinander entfernt.

Weiteren Fehlerquellen sind die Thermoelemente ausgesetzt, wenn sie sich in einer reduzierenden Atmosphäre (Flammengase) neben Silicium- oder Eisenverbindungen befinden. Diese Metalle legieren sich sehr leicht mit dem Platin und lassen sich durch Ausglühen der Drähte in nur unzureichender Weise wieder entfernen. Je dünner die Drähte sind, um so schneller wird ihre Thermokraft durch Legierung mit fremden Metallen verändert.

Das einmal verdorbene Element kann man durch Verkürzung der Schenkel wieder brauchbar machen, da nur die der Hitze ausgesetzten Stellen chemisch oder physikalisch verändert werden.

W. P. White[1]) hat die Thermoelemente bezüglich ihrer Konstanz einer systematischen Untersuchung unterzogen. Er hat den Versuch gemacht, die parasitären Thermokräfte teils in Rechnung zu setzen, teils durch Parallelschaltung zweier Drähte mit ver-

schieden starken Inhomogenitätsstellen zu kompensieren. Dieses sehr muhsame Verfahren wird praktisch selten verwertbar sein. Wichtig ist aber der Nachweis der storenden Thermokrafte und eine Schätzung ihrer Große.

Ein ungefähres Urteil daruber gewinnt man, wenn man den betreffenden Draht langsam über ein Stück Eis oder durch eine Bunsenflamme zieht und die Potentialdifferenz an seinen Enden beobachtet, die nur für einen einwandfreien Draht stets in der Nahe von 0 bleibt. Den Nachteil dieser Methode erkennt man daran, daß die Potentialdifferenz 0 auch dann beobachtet werden muß, wenn die Zusammensetzung des Drahtes sich von der Mitte des Eisstuckes bzw. der Flamme aus nach beiden Seiten gleichmäßig andert. Fur quantitative Schatzungen ist es darum notwendig, jede Stelle des Drahtes einem einseitigen Temperaturgefälle aussetzen zu können. Dies kann geschehen, wenn man den Draht in eine durch Wasserdampt (oder anderweitig) erwarmte Röhre oder in ein geheiztes Ölbad bringt, aus dem beide Enden herausragen. Das eine Ende laßt man stets in derselben Lage, wahrend die Eintauchtiefe des anderen kontinuierlich verändert wird. Sehr zweckmaßig kann man dies bewirken, wenn man das eine Ende des Drahtes von einer Rolle, das andere von deren Achse abwickelt. Das letztere Ende bleibt als Spirale in dem Raume konstanter Temperatur.

Auch kann man den zu untersuchenden Draht dadurch prüfen, daß man in metallischem Kontakt mit ihm einen als einwandfrei bekannten Draht gleichen Materials verschiebt, die Berührungsstelle beider durch eine Bunsenflamme heizt und die Potentialdifferenz an den beiden kalten Enden der Drahte beobachtet.

Bei thermoelektrischer Messung in Temperaturen über 1100° bietet die ausreichende Isolation der Drähte des Elementes eine große Schwierigkeit, da schließlich alle Materialien elektrisch leitend werden und Gefahr besteht, daß die zur Heizung des Ofens verwendeten elektrischen Ströme in das Thermoelement gelangen und dessen Thermokraft fälschen. Am günstigsten ist eine vertikale Stellung des Ofens, so daß das Element von oben ohne Berührung der Wandungen hineingehängt werden kann. Bei einer solchen Anordnung ist aber die Temperaturverteilung im Ofen meist sehr ungünstig. — Man verwendet zur Isolation der Drähte bis 1600° Rohrchen aus reiner Magnesia (die allerdings für Gase und Dämpfe durchlässig sind) und für tiefere Temperatur Marquardsche Masse oder Porzellan (Berliner Manufaktur). Glas ist erst unter 500° brauchbar.

§ 36. Das Element Kupfer/Konstantan.

Dem Element Kupfer-Konstantan haben Adams und Johnston[1]) eine besondere Untersuchung gewidmet. Sie fanden es einwandfrei brauchbar nur bis herauf zu etwa 350°. Beim Siedepunkt des Zinks (419°) machte sich bereits eine dauernde Verminderung der Thermokraft bemerkbar. Zwischen 0 und 306° ließen sich die Beobachtungen durch eine Gleichung dritten Grades darstellen, und zwar ergab sich die elektromotorische Kraft e in Mikrovolt zu

$$e = 38{,}105\,t + 0{,}04442\,t^2 - 0{,}00002856\,t^3.$$

Die Genauigkeit des Elementes wird auf mindestens 0,1°, für kleine Temperaturdifferenzen auf 0,02° angegeben. Die Koeffizienten obiger Formel andern sich mit der Beschaffenheit der Drähte in gewissen Grenzen.

Vorteilhafter als die Anwendung einer Formel ist die Aufstellung einer Tabelle. Dieselbe gilt zwar zunachst nur für ein bestimmtes Element; doch lassen sich die Abweichungen, die zwischen diesem und einem beliebigen anderen vorhanden sind, nach voraufgegangener Eichung leicht graphisch darstellen und als Korrektionen in Rechnung setzen. Adams und Johnston haben fur das Kupfer/Konstantanelement eine solche Tabelle berechnet.

Vielfach wird statt der Kombination Kupfer/Konstantan auch Eisen/Konstantan angewendet, die im Verhaltnis 5:4 empfindlicher ist, aber wegen der Veranderlichkeit des Eisens den Nachteil geringerer Konstanz besitzt

W. P White[4]) schaltet vier Kupfer/Konstantanelemente hintereinander, deren Drahte so ausgewählt sind, daß sich ihre Inhomogenitaten kompensieren. Gleichzeitig ist damit der Vorteil großerer Empfindlichkeit verbunden. Er behauptet, auf diese Weise eine relative Genauigkeit von 0,0001° erreichen zu konnen. Die von White, Dickinson und Mueller[1]) durchgeführte Vergleichung eines solchen Elementes mit Platin-Widerstandsthermometern lieferte aber nur eine relative Genauigkeit von 0,005° und ferner das Resultat, daß bei den hochsten Anforderungen die elektromotorische Kraft des Thermoelementes auch selbst zwischen 0 und 100° nicht mehr durch eine Formel zweiten, sondern nur durch eine solche dritten Grades bezüglich der Temperatur darstellbar ist.

§ 37. Das Element Platin/Platin-Rhodium.

Für Messung hoher Temperaturen (oberhalb 500°) ist das Le Chateliersche Element Platin/Platin-Rhodium ein unentbehr-

liches Hilfsmittel. Es besitzt bei sorgfältiger Behandlung eine relative Genauigkeit von etwa 0,5 bis 1°. Im Jahre 1892 haben Holborn und Wien[1]) die Abhängigkeit der Thermokraft von dem Prozentgehalt der Rhodiumlegierung untersucht. Dasselbe ist später von Sosman[1]) wiederholt worden. Es zeigte sich, daß die Empfindlichkeit des Elementes nur bei kleinem Rhodiumgehalt stark mit diesem wächst, und daß die 80proz. Legierung keine erheblich andere Thermokraft gegen Platin liefert als reines Rhodium. Die 10proz. Legierung ist die übliche Die von W. C. Heräus in Hanau gelieferten Thermoelemente (Drahtdurchmesser meist 0,6 mm) unterscheiden sich in ihrer elektromotorischen Kraft nur um wenige Promille voneinander. Das ist in erster Linie den neueren chemischen Methoden zur Reindarstellung des Platins zu verdanken, um die sich besonders Mylius [s. Mylius und Förster[1])] große Verdienste erworben hat.

Die Empfindlichkeit dieses Elementes (Platin gegen Platin mit 10 Proz. Rhodium) beträgt etwa 10 Mikrovolt pro Grad. Zwischen 250 und 1100° konnten Holborn und Day[3]) die elektromotorische Kraft e des Elementes als quadratische Funktion der Temperatur darstellen, wenn die eine Lotstelle konstant auf 0° gehalten wurde. Sie fanden fur ihr Hauptelement den Ausdruck

$$e = -310 + 8{,}048\,t + 0{,}00172\,t^2 \text{ Mikrovolt.}$$

Über 1100° versagt diese Formel. Die Thermokraft wächst von hier ab erheblich langsamer. Für das gleiche Element und das Intervall von 1100 bis 1600° ermittelten Holborn und Valentiner[1]) die Beziehung

$$e = 30600\,\log\left[1{,}3 + \left(\frac{t}{1000}\right)^2\right] - 1590.$$

Day und Clement[1]) fanden für das Intervall von 400 bis 1550° folgende Formel, die sich auf ein anderes Exemplar des Platin-Rhodiumelementes bezieht:

$$e = 169 + 7{,}57\,t + 0{,}002648\,t^2 - 0{,}0000004724\,t^3.$$

Es ist hierbei zu bemerken, daß die Temperaturskala der deutschen Beobachter bei 1560° um 25° höhere Werte gibt als die der Amerikaner, während unterhalb 1100° völlige Übereinstimmung besteht. Sosman[1]) hat für das Le Chateliersche Element eine sehr nutzliche und umfangreiche Tabelle berechnet.

Befindet sich die zweite Lotstelle nicht auf 0°, sondern auf Zimmertemperatur, so erhält man richtige Werte, wenn man von der aus den Formeln ermittelten Temperatur etwa die Hälfte der Zimmertemperatur in Abzug bringt, da in der Nähe von 0° die Empfindlichkeit des Elementes sehr stark abnimmt.

§ 38. Andere Thermoelemente.

Bisweilen findet das Element Pt/PtIr noch Anwendung, z. B. bei D. Berthelot[2]). Es ist etwas empfindlicher als das Le Chateliersche Element. Auf seine Nachteile diesem gegenüber ist bereits hingewiesen.

Bei nicht sehr hohen Ansprüchen an Genauigkeit werden die Elemente Eisen/Nickel, Kupfer/Nickel oder Silber/Nickel empfohlen. Das letztgenannte Element fanden Hevesy und Wolff[1]) zwischen — 80 und + 920° brauchbar. Die Umwandlungen des Nickels machen sich natürlich durch plötzliche Änderungen der Thermokraft besonders bei 375° bemerkbar.

Elemente aus Silber und Konstantan sind bis 650° brauchbar. Ihre Thermokraft ist ungefähr die gleiche wie bei Kupfer und Konstantan. Sie haben den Vorzug, nicht so leicht durch Oxydation verändert zu werden wie die Elemente mit Kupfer oder Eisen.

Die Thermokräfte einer großen Zahl teilweise recht empfindlicher Elemente (Nickel, Kobalt, Eisen, Aluminium und Legierungen) sind zwischen — 190 und 800 bis 1100° von Dannecker[1]) gemessen worden.

Oberhalb 1600° kann das Thermoelement kaum noch in Frage kommen. Gelegentlich ist es bis zum Schmelzpunkt des Platins (1750°) angewendet worden, doch ist in diesem Gebiete der Zusammenhang zwischen Temperatur und Thermokraft sehr unsicher. Für sehr hohe Temperaturen bis 2000° wird bisweilen die Kombination Iridium/Iridium-Ruthen gebraucht. Sie bietet indessen wegen der starken Stäubung des Iridiums und der Sprödigkeit des Metalles erhebliche Schwierigkeiten.

§ 39. Thermoelemente für tiefe Temperaturen.

Für Temperaturen unterhalb 0° kommt das Thermoelement selten in Betracht, da die elektromotorische Kraft meist schnell mit sinkender Temperatur abnimmt. Besonders gilt dies von dem Le Chatelierschen Element, dessen Thermokraft bei etwa — 142° ein Minimum besitzt. Am besten geeignet bleiben immer noch die Elemente Kupfer/Konstantan [z B. von Wick[1]) gemessen] und Eisen/Konstantan. Für zwei verschiedene Exemplare jeder Kombination leitete Rothe[2]) folgende Formeln zwischen der Temperatur t (die zweite Lötstelle auf 0°) und der Thermokraft e in Mikrovolt ab, die durch Vergleich mit einem Platinthermometer bei — 78 und — 190° gewonnen wurden:

$$\text{Eisen/Konstantan} \begin{cases} t = -0{,}01834\,e + 0{,}943\ \ 10^{-6}\,e^2 \\ t = -0{,}01921\,e + 0{,}934\,.\,10^{-6}\,e^2 \end{cases}$$

$$\text{Kupfer/Konstantan} \begin{cases} t = -0{,}02540\,e + 0{,}2711\,.\,10^{-5}\,e^2 \\ t = -0{,}02416\,e + 0{,}2346\,.\,10^{-5}\,e^2 \end{cases}$$

Onnes und Crommelin[1]) eichten das Element Eisen/Konstantan bei 31 Temperaturen zwischen —30 und —259° mit dem Wasserstoffthermometer. Zur arithmetischen Darstellung der Thermokraft als Funktion der Temperatur ist in diesem Temperaturbereich eine Formel sechsten Grades notig.

Spater fanden Onnes und Clay[4]) für die Kombinationen Eisen/Konstantan und Gold/Silber folgende Thermokräfte in Millivolt:

t	Fe/Konst	Au/Ag
—215°	6,8	0,12
—250	7,12	0,28
—255	7,14	0,26

Besonders auffallend ist die starke Veränderung der Thermokraft von Gold/Silber, einer Kombination, die sich bei gewohnlicher Temperatur, ja selbst noch bei —185° [vgl Holborn und Day[1, 3])] fast vollkommen neutral verhalt.

Gold/Neusilber oder Platin/Neusilber ist in tiefer Temperatur noch genügend empfindlich. Dewar[3]) fand für die elektromotorische Kraft e (in Mikrovolt) des zuletzt genannten Thermometerelementes folgende Formel, die für den Fall gilt, daß sich die eine Lötstelle auf der Temperatur T_w des siedenden Wasserstoffes, die andere auf der absoluten Temperatur $T = T_w + \tau$ befindet:

$$e = 0{,}1157\,\tau\,(\tau + 85{,}8),$$

woraus folgt

$$\frac{d\,e}{d\,T} = 9{,}931 + 0{,}231\,\tau.$$

D. Andere sekundäre Thermometer.

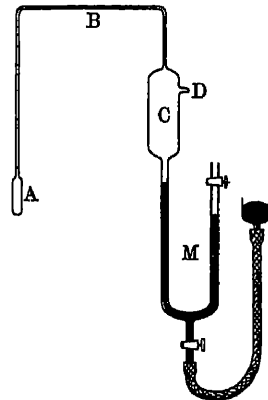
Neben den Flüssigkeits-, Widerstands- und thermoelektrischen Thermometern gibt es noch eine Reihe anderer sekundärer Instrumente, die nicht auf Strahlungsmessungen beruhen. Von diesen kommt für wissenschaftliche Messungen nur das Stocksche Thermometer in Betracht; alle anderen sind nur für weniger genaue technische Beobachtungen anwendbar und mögen hier nur kurz erwahnt werden.

§ 40. Stocksches Thermometer.

Das von A. Stock und C. Nielsen[1]) angegebene Thermometer vereinigt die Vorzüge großer Einfachheit und großer Empfindlichkeit. Es ist aber nur für tiefe Temperaturen brauchbar. Sein Bereich erstreckt sich zunächst nur auf das Gebiet, das beim Arbeiten mit flüssiger Luft in Betracht kommt, kann aber darüber hinaus erweitert werden. Das Prinzip dieses Thermometers besteht darin, daß der Sättigungsdruck flüssigen Sauerstoffs, der sich in der Nähe seines normalen Siedepunktes um mehr als 60 mm pro Grad ändert, an einem Quecksilbermanometer beobachtet wird. Die Skala desselben ist in Grade eingeteilt (— 183 bis — 200), die der richtigen Temperatur entsprechen, nachdem durch eine einfache Vorrichtung der Quecksilbermeniskus im offenen Schenkel des Manometers auf eine dem wechselnden Barometerstande entsprechende Höhe eingestellt ist.

Für viele Fälle wird man durch die üblichen manometrischen Methoden den Druck des gesättigten Dampfes messen und die zugehörige Temperatur aus einer Formel oder Tabelle entnehmen.

Fig. 18



Man verfährt praktisch so, daß man das Volumen C (s. Fig. 18) und einen möglichst großen Teil des Manometers M, dessen Quecksilbermenge reguliert werden kann, durch ein später abzuschmelzendes Röhrchen D mit dem Gase füllt. Das Rohr A, durch die kapillare Glasfeder B mit dem Volumen C verbunden, wird in den Raum gebracht, dessen Temperatur gemessen werden soll. In A tritt die Kondensation des Sauerstoffes bei Atmosphärendruck ein, wenn die Temperatur unterhalb — 183° C liegt. Will man höhere Temperaturen messen, so muß der Sauerstoff höheren Druck besitzen. — Geschieht die Füllung bei Zimmertemperatur ($T = 293°$) und dem Druck P, so läßt sich, unter der Voraussetzung, daß keine Volumenänderung des Gases bewirkt wird, die höchste mit dem Instrument noch meßbare Temperatur aus dem Verhältnis des abgekühlten Volumens v zu dem übrigen Volumen V ableiten. Das Gas kann sich nämlich erst

dann kondensieren, wenn zu der Temperatur T ein Sattigungsdruck p_s gehort, der kleiner ist als

$$p = P \frac{1 + \frac{v}{V}}{1 + \frac{v}{V} \frac{293}{T}}.$$

Ist $v/V = 0{,}1$, und will man noch die Temperatur des normal siedenden Sauerstoffs, d. h. also $T = 90^0$, bei $p_s = 760$ mm messen, so muß P mindestens 916 mm sein.

Statt Sauerstoff kann man andere Gase oder Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck einfuhren, die dann einem anderen Meßbereich entsprechen. Über die Sättigungsdrucke siehe § 85.

Oberhalb Zimmertemperatur ist das Stocksche Thermometer nicht ohne weiteres brauchbar, da das Manometer, im Falle überhaupt Kondensation eingetreten ist, stets den Sättigungsdruck anzeigt, der der tiefsten im Röhrensystem vorhandenen Temperatur entspricht. Man wurde also genotigt sein, das Quecksilbermanometer zu heizen Bis $+50^0$ ist dies von Scheel und Heuse[2, 3]) gelegentlich ihrer Messungen über den Sättigungsdruck des Wassers geschehen. Darüber hinaus treten Schwierigkeiten wegen des zu hohen Dampfdruckes des Quecksilbers auf.

§ 41. Aräometer, Meldometer usw.

Aräometer. Behn und Kiebitz[1]) haben fur die Temperaturmessung der bei 1 Atm. siedenden Luft ein Verfahren vorgeschlagen, welches darauf beruht, daß die Dichte der flüssigen Luft infolge ihrer wechselnden Zusammensetzung zwischen 0,79 bei -196^0 und 1,13 bei -183^0 schwankt. Sie verwenden kleine Glaskörperchen mit verschieden großen Hohlräumen, die, zu Anfang des Versuches in das Gefaß mit flussiger Luft hineingeworfen, nach und nach vom Boden aufsteigen, da bei fortdauernder Verdampfung die Flüssigkeit ständig sauerstoffreicher und dichter wird.

Ausdehnung fester Körper. Die thermische Ausdehnung fester Korper kommt in den ublichen für meteorologische Zwecke verwendeten Registriertbermometern zur Anwendung. Der Hauptteil dieser Instrumente ist eine Lamelle, die aus zwei Metallen verschieden starker Ausdehnung besteht und sich bei Temperaturschwankungen infolgedessen mehr oder weniger stark krümmt. Mit ihr ist durch eine Hebelübertragung ein Zeiger- bzw. Schreibwerk verbunden.

Meldometer. Zur Beobachtung von Schmelzpunkten hat sich Joly[1]) [siehe auch Ramsay und Eumorfopoulos[1])] des sogenannten

Meldometers bedient, im wesentlichen eines leicht gespannten Platinstreifens von etwa 10 cm Länge, dessen Ausdehnung mikroskopisch oder durch eine Mikrometerschraube mit elektrischem Kontakt gemessen wird. Das Instrument wird durch Schmelzpunkte bekannter Temperatur geeicht, indem auf die Mitte des Blechstreifens sehr geringe Mengen des betreffenden Materials gebracht werden, deren Aggregatsveränderung man beobachtet. Am besten eignet sich das Meldometer, das bis etwa 1500° brauchbar ist, für Schmelzpunkte von Salzen, da durch Metalle das Platin infolge von Legierung verdorben werden kann.

Kalorimetrie [s. z. B. Violle[1])]. Man erwärmt ein Metallstück, etwa Nickel oder Platin, von bekanntem Gewicht, dessen spezifische Wärme für ein größeres Temperaturgebiet bekannt ist, auf die zu messende Temperatur und läßt das Metallstück sodann in ein Wasserkalorimeter bekannter Kapazität fallen. Aus dem Temperaturanstieg des Kalorimeters kann man leicht auf die von dem Metall abgegebene Wärme und somit auf dessen Anfangstemperatur schließen.

Segerkegel. In der Keramik beurteilt man die Temperatur vielfach aus dem Erweichen der Segerkegel, die aus der Berliner Porzellanmanufaktur hervorgegangen sind. Es sind dies dreiseitige spitze Pyramiden, bestehend aus glasähnlichen Flüssen von Quarz, Tonerde, Eisenoxyd, Bleioxyd und anderen Metalloxyden. Die Erweichung zeigt sich an dem Umbiegen der Pyramidenspitze. Man unterscheidet etwa 60 verschiedene Kegel, deren Erweichungstemperatur je nach ihrer Zusammensetzung im Abstande von etwa 25° zwischen 600 und 1900° erfolgt. Stellt man eine Reihe von Kegeln in den Ofen, so kann man aus der Beobachtung ihrer Formänderung eine Schätzung der augenblicklich vorhandenen Temperatur gewinnen.

Durch Versuche von Rothe, Hoffmann, Meissner[1]) ist neuerdings die zu jedem Segerkegel gehörige Erweichungstemperatur gemessen worden. Dieselbe ist indessen stark von der Geschwindigkeit des Temperaturanstieges abhängig. Im elektrischen Laboratoriumsofen wurde sie um 100° und mehr höher gefunden als in den keramischen Öfen der Praxis.

So wenig befriedigend die Temperaturangaben der Segerkegel vom physikalischen Standpunkte auch erscheinen, so besitzt diese Methode gerade für die Keramik doch große Bedeutung, da die Erweichungstemperatur der Kegel in ähnlicher Weise von der Heizgeschwindigkeit abhängt wie die Erweichungstemperatur der zu brennenden Porzellane.

Viertes Kapitel.

Temperatur und Strahlung des schwarzen Körpers.

A. Die Grundlagen der Strahlungspyrometrie.

§ 42. Abhängigkeit vom Gasthermometer.

Als obere Grenze für die Gasthermometrie muß bisher die Temperatur des Palladiumschmelzpunktes (etwa 1560°) angesehen werden. Die wenigen gelegentlichen Beobachtungen, welche über diese Grenze hinausgehen, können nur geringe Ansprüche an Genauigkeit stellen. Viel besser kommt man mit Hilfe der Strahlungsgesetze zum Ziel, welche die Energieemission eines strahlenden Körpers zur thermodynamischen Temperatur in Beziehung setzen. Die Konstanten dieser Gesetze müssen zuvor durch Beobachtung bei zwei beliebigen, aber bekannten Temperaturen rein empirisch bestimmt werden. Theoretisch reichen dafür die Fundamentalpunkte des schmelzenden Eises und siedenden Wassers aus. Viel günstiger ist es aber, diese Konstanten bei zwei möglichst weit voneinander entfernten Temperaturen vorzunehmen, von denen wenigstens die eine — häufig der Goldschmelzpunkt — zuvor mit dem Gasthermometer bestimmt werden muß. Soll die Temperaturmessung auf rein optischem Wege erfolgen, so wählt man sogar oft den Goldschmelzpunkt als den tieferen der beiden Fundamentalpunkte, da die Helligkeit der strahlenden Objekte sonst zu gering ist. Dann tritt die Abhängigkeit der Strahlungsskala von der Gasthermometrie noch stärker hervor.

§ 43. Das Kirchhoffsche Gesetz.

In einem Hohlraum, dessen Wände von beliebigen Körpern gebildet werden, und der ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung sich selbst überlassen bleibt, tritt nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik vollständiger Temperaturausgleich ein, d. h. an jeder Stelle des Hohlraumes bildet sich die gleiche Strahlungsenergie und verteilt sich auf alle Wellenlängen stets in derselben Weise. Die ausgeglichene Hohlraumstrahlung ist also keine Funktion des Materials.

Von jeder Stelle der Wandung tritt ferner im Zustand des Gleichgewichts ebensoviel von der Strahlung eines ganz bestimmten Wellenlängenbereiches in den Raum hinaus, wie gleichzeitig aus dem Raum auf die gleiche Stelle auftrifft. Da im allgemeinen ein Teil der auffallenden Strahlung von der Wandung absorbiert wird, so muß zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts ebensoviel auch von ihr emittiert werden. Die Schwierigkeiten, welche auftreten, wenn die Wande des Hohlraumes vollig spiegeln und also infolge von Emission nicht zum Ausgleich der Strahlung beitragen konnen, werden leicht uberwunden, wenn man sich an irgend einer Stelle des Hohlraumes ein sehr kleines Kohlekornchen denkt, das an sich vollig schwarz strahlt (d. h. für alle Wellenlangen das maximale Emissionsvermogen besitzt), dessen Warmekapazitat aber so klein ist, daß sie im Vergleich zu der Strahlungsenergie des Hohlraumes nicht in Betracht kommt.

Bei einer im Gleichgewicht befindlichen Hohlraumstrahlung moge die Intensitat eines monochromatischen Strahles der Wellenlange λ mit E_λ bezeichnet werden. Die Intensitat E_λ ist dadurch definiert, daß man die zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ enthaltene Energie, die senkrecht durch eine Flache do pro Sekunde in den räumlichen Winkel $d\Omega$ ausgestrahlt wird, mit $E_\lambda \, d\lambda \, do \, d\Omega$ bezeichnet. Nennt man die auf die Emission der Wandung bezugliche Intensitat e_λ und das Absorptionsvermögen der Wandung bei der gleichen Wellenlänge α_λ, so ist also zu setzen:

$$e_\lambda = \alpha_\lambda E_\lambda \quad \text{oder} \quad E_\lambda = \frac{e_\lambda}{\alpha_\lambda} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (85)$$

Dies gilt auch, wenn an einer Stelle $\alpha = 1$ ist, d. h. wenn es sich um einen schwarzen Körper handelt, der alle auf ihn treffende Energie absorbiert. In diesem Falle ist $E = e$.

Fur jede Wellenlänge ist also die Intensitat der ausgeglichenen Hohlraumstrahlung gleich der Strahlungsintensität eines schwarzen Körpers. Ferner ist das Verhältnis zwischen der von einem beliebigen Körper emittierten Energie und seinem Absorptionsvermogen gleich der von einem schwarzen Strahler unter den gleichen Umstanden (d. h. bei gleicher Wellenlange und Temperatur) emittierten Energie. Diese beiden Sätze wurden zuerst von Kirchhoff bewiesen.

Auf den zuerst genannten grundete Kirchhoff[1]) seinen Vorschlag zur Verwirklichung des idealen schwarzen Strahlers als eines gleichmäßig temperierten, allseitig geschlossenen Hohlraumes mit beliebigen, aber für Strahlung undurchlässigen Wänden.

Ein für die Strahlung undurchlässiger Körper reflektiert alles, was er nicht absorbiert. Nennt man sein Reflexionsvermögen R, so ist also

$$R = 1 - \alpha' \quad \ldots \quad \ldots . \tag{86}$$

zu setzen, und man erhält

$$E = \frac{e}{1 - R}.$$

Die Größen E, e, R, α hangen im allgemeinen von der Temperatur und der Wellenlänge ab.

§ 44. Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz.

Die in der Wärmestrahlung vorhandene Energie ist unabhängig von irgend welchen ponderablen Körpern; sie wird der Messung zugänglich, wenn man sie durch Absorption in ponderablen Körpern in kalorische Wärme verwandelt. Ebenso ist auch die Dichte u der Strahlungsenergie meßbar, da die in einem Zylinder vom Querschnitt q und der Länge h enthaltene Strahlungsenergie in h/c Sekunden durch eine Öffnung vom Querschnitt q senkrecht hindurchtritt, wenn man mit c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet.

Denkt man sich Strahlung in einem vollkommen spiegelnden Hohlraum eingeschlossen, der ein praktisch unendlich kleines Kohlekörnchen enthält, so kann keine Energie nach außen entweichen oder von dort hinzuströmen, und die Strahlung ist jederzeit die gleiche wie die eines schwarzen Körpers. Vergrößert man nun diesen Hohlraum, etwa durch Verschieben eines Stempels, so wird gleichzeitig die Strahlungsdichte u und die ihr proportionale Strahlungsintensität verkleinert. Die Strahlungsenergie U ist das Produkt aus der Strahlungsdichte u und dem Volumen V

$$U = uV \quad \ldots \ldots \ldots \ldots . \tag{87}$$

Aus den Maxwellschen Gleichungen sowie den Versuchen Lebedews folgt, daß die Strahlung einen Druck p auf die Wandungen ausübt. Derselbe steht in Beziehung zur Strahlungsdichte und beträgt auf vollkommen reflektierende Flächen

$$p = \frac{u}{3}\text{*)} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots . \tag{88}$$

Bei Verkleinerung des Strahlungsvolumens um den Betrag dV ist also gegen den Strahlungsdruck die Arbeit $p\,dV$ zu leisten.

*) Die Theorie ergibt, daß die Strahlung eines schwarzen Körpers der Temperatur T den Strahlungsdruck $p = 17{,}7 \cdot 10^{-19}\, T^4$ mm Quecksilber ausübt.

Denkt man sich nun am Boden des Hohlraumes einen mit der Strahlung im Gleichgewicht befindlichen schwarzen Körper, der mit einem Wärmebehälter der Temperatur T in Verbindung steht, und wird diesem Behälter während eines differentialen Vorganges die Wärmemenge dQ entzogen und der Strahlung zugeführt, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$dU = dQ - p\,dV.$$

Während dieses Vorganges nimmt die Entropie des Wärmebehälters um den Betrag $-\frac{dQ}{T}$ zu. Da aber der Prozeß ebensogut im umgekehrten Sinne durchlaufen gedacht werden kann und also reversibel ist, so muß die Entropie des ganzen Systems 0 sein Also muß die Strahlung eine Entropie S besitzen, die bei dem betrachteten Vorgange um

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

zunimmt. Damit ist die Strahlungsenergie zu der thermodynamischen Temperatur in Beziehung gesetzt.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (87) erhält man

$$dS = \frac{V\,du + (u+p)\,dV}{T}$$

und mit Hilfe von Gleichung (88)

$$dS = \frac{V\,du + {}^4/_3\,u\,dV}{T}.$$

Die Strahlungsenergie pro Volumeneinheit ist unabhängig von dem Volumen und kann lediglich als Funktion der Temperatur betrachtet werden. Man darf also setzen

$$du = \frac{\partial u}{\partial T}\,dT.$$

Andererseits ist die Entropie S vollständig als Funktion der beiden unabhängigen Variablen T und V gegeben, so daß

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

ist, und man durch Gleichsetzen der beiderseitigen Faktoren von dT und dV die beiden Gleichungen

$$\left(\frac{\partial S}{d T}\right)_V = \frac{V}{T}\frac{\partial u}{\partial T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3}\frac{u}{T}$$

erhält. Durch nochmalige Differentiation nach V bzw. T sind die linken Seiten beider Gleichungen einander gleich und es ergibt sich

$$\frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial T} = \frac{4}{3}\frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial T} - \frac{4}{3}\frac{u}{T^2}$$

oder integriert

$$ln\, u = 4\, ln\, T + const$$

$$u = a\, T^4 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (89)$$

wobei a eine Konstante bedeutet.

Eine einfache Überlegung zeigt, daß eine Fläche 1, welche von Strahlung der Dichte u durchsetzt wird, nach der einen Seite der Fläche im ganzen pro Sekunde die Energie

$$G = K\pi = \frac{u\,c}{4} = \frac{a\,c}{4} T^4 = \sigma\, T^4 \quad \ldots \quad (89\,a)$$

aussendet. K ist die spezifische Intensität der Gesamtstrahlung. Diese ist definiert als $K = 2\int\limits_0^\infty E_\lambda\, d\lambda$, wenn man E_λ auf einen linear polarisierten Strahl bezieht. Ein unpolarisierter Strahl wird aus zwei senkrecht zueinander polarisierten von gleicher Intensität zusammengesetzt gedacht. — c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit. Die Konstante $\frac{a\,c}{4}$ wird zur Abkürzung mit σ bezeichnet. Die Größe G ist der direkten Beobachtung zugänglich.

Dieses Gesetz, welches die Möglichkeit bietet, lediglich aus Strahlungsmessungen die Temperatur T eines Korpers zu bestimmen, ist zuerst im Jahre 1879 von J. Stefan auf Grund roher Messungen rein empirisch aufgestellt worden. Es wurde 1884 auf dem soeben angedeuteten Wege von L. Boltzmann bewiesen.

§ 45. Das Wiensche Verschiebungsgesetz.

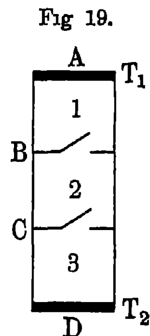
Fur Herleitung von Strahlungsgesetzen, welche sich auf die spektrale Energieverteilung innerhalb des Spektrums beziehen, sind weitere experimentelle Tatsachen bzw. Hypothesen erforderlich. Zu dem Strahlungsdruck kommt hier zunächst das Dopplersche Prinzip hinzu.

Der Entwickelung von W. Wien[1]) folgend, sind einige Hilfsbetrachtungen vorauszuschicken. Es kommt hier jedoch nur auf eine allgemeine Übersicht an; betreffs einer strengen Ableitung mag hier, wie auch bei den folgenden theoretischen Betrachtungen, auf M. Planck[2]) „Warmestrahlung" verwiesen werden.

1. Es ist zu beweisen, daß die Energieverteilung einer schwarzen Strahlung sich ebenso durch Kompression wie durch Erhohung der Temperatur verandert, wenn nur die Änderung der Strahlungsdichten die gleiche ist. Wäre dieser Satz nicht richtig, so läßt sich zeigen, daß man eine Vorrichtung ersinnen könnte, welche gleichwertig mit einem Perpetuum mobile zweiter Art ist und also dem zweiten Hauptsatz widerspricht.

In Fig. 19 seien A und D schwarze Korper großer Kapazität von der Temperatur T_1 und T_2, wobei $T_1 > T_2$. Die Raume 1, 2 und 3 mogen vollkommen (aber nicht regelmäßig, sondern zum Zweck schnelleren Ausgleichs der Strahlung diffus) reflektierende Wande besitzen und durch verschiebbare Kolben B und C getrennt sein, in denen Klappen beliebig geöffnet und geschlossen werden konnen. Zunächst sei die Klappe B geschlossen, C geoffnet Es ist dann die Strahlungsdichte $u_1 = f(T_1)$ und $u_2 = u_3 = f(T_2)$. Nun schließe man C und verschiebe diesen Kolben nach B zu so lange, bis die Strahlungsdichte $u_2 = u_1$ ist; u_3 bleibe ungeändert. Bei der Verschiebung muß infolge der Zunahme des Strahlungsdruckes [vgl. Gleichung (88)] im Raume 2 eine Arbeit A_1 geleistet werden. Ist nun die spektrale Verteilung in der durch Druckerhohung erzielten Strahlungsdichte des Raumes 2 eine andere wie im Raume 1, so gibt es mindestens einen Spektralbereich der Wellenlänge λ, dessen Intensität im Raume 1 großer ist als im Raume 2 Man denke sich nun die Klappe 1 durch einen Filter ersetzt, der gerade die Strahlen der Wellenlänge λ hindurchläßt. Dann wird im Raume 2 die Strahlungsdichte und der Strahlungsdruck erhöht, so daß die Strahlung durch Verschieben des Stempels B die Arbeit A_2 leisten kann, bis wieder die Strahlungsdichten auf beiden Seiten von B einander gleich sind· Öffnet man nun die Klappe 1, so daß der Stempel B ohne Aufwendung von Arbeit an seine anfangliche Stelle gebracht werden kann, und führt man C unter Leistung der Arbeit $-A_1$ auf seinen ursprünglichen Platz, so ist während des Kreisprozesses im ganzen die Arbeit A_2 geleistet und dem schwarzen Körper der Temperatur T_1 eine entsprechende Wärme entzogen. Dies Verfahren kann man beliebig oft wiederholt denken. Damit ist der Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze (§ 5) bewiesen.

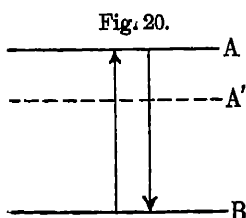
Fig 19.



2 Nach dem Dopplerschen Prinzip wird durch Reflexion an einem bewegten Spiegel die Wellenlänge der Strahlung verändert. Ist die Schwingungszahl der einfallenden Welle ν und ihre Wellen-

länge $\lambda = \frac{c}{\nu}$ (wenn c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet), so gehen bei ruhendem Spiegel A (Fig 20) und bei senkrechter Inzidenz durch die Ebene B pro Sekunde ν Schwingungen des reflektierten Strahles. Diese Zahl wird um den Betrag $\frac{2v}{c}\nu$ vergrößert, wenn sich der Spiegel mit der Geschwindigkeit v in einer Sekunde von A nach A' bewegt, denn die bei ruhendem Spiegel in dem Raume zwischen A und A' liegenden Schwingungen werden infolge der Bewegung jetzt durch die Ebene B hindurchgeschoben. Die Schwingungszahl der reflektierten Strahlung ist also

Fig. 20.



$$\nu' = \nu\left(1 + \frac{2v}{c}\right),$$

und ihre Wellenlänge

$$\lambda' = \lambda\left(1 - \frac{2v}{c}\right),$$

wenn v klein gegen c ist. Nach n Reflexionen pro Sekunde am bewegten Spiegel ist

$$\lambda_n = \lambda\left(1 - \frac{2v}{c}\right)^n \quad \ldots\ldots\ldots \quad (90)$$

3. In einem vollkommen spiegelnden Raume vom Volumen V, der die Strahlungsenergie $U = uV$ enthält, sei ein Kolben verschiebbar. Der Vorgang verlaufe adiabatisch. Dann wird die Energieänderung, welche zum Verschieben des Kolbens aufgewendet wird, der Strahlung entzogen und es ist

$$dU = -p\,dV$$

oder nach Gleichung (88)

$$dU = -\frac{1}{3}u\,dV.$$

Andererseits ist

$$dU = u\,dV + V\,du,$$

also

$$-\frac{4}{3}u\,dV = V\,du,$$

woraus nach Integration folgt

$$\frac{u}{u_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{4/3}$$

oder mit Gleichung (89)

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (91)$$

4. Es soll nun untersucht werden, wie sich in dem vollkommen spiegelnden Hohlraume infolge der Bewegung des Kolbens die Wellenlänge eines ganz bestimmten Bündels monochromatischer Strahlung ändert. Zum Zwecke der Vereinfachung mag, ähnlich wie bei der Gastheorie, angenommen werden, daß sich $^1/_3$ der ganzen Strahlung senkrecht zum Stempel und die beiden übrigen Drittel parallel der Ebene des Stempels bewegen. Die senkrecht auf den Stempel A treffende Strahlung der Wellenlänge λ wird pro Sekunde $\frac{c}{2x}$ mal am Stempel reflektiert, wenn man mit x den senkrechten Abstand des Stempels A von der gegenüberliegenden Wand B bezeichnet Im Mittel erleidet also alle Strahlung der Wellenlänge λ pro Sekunde $\frac{c}{6x}$ Reflexionen am Stempel. Ist dessen Geschwindigkeit, welche als sehr klein im Vergleich mit c angesehen werden möge, $-dx/dt$, so wird die Wellenlänge λ nach Gleichung (90) umgewandelt in

$$\lambda' = \lambda\left(1 + \frac{2\,dx}{c\,dt}\right)^{\frac{c}{6x}} = \lambda\left(1 + \frac{1}{3}\frac{dx}{x\,dt}\right).$$

Also ist die Veränderung der Wellenlänge

$$d\lambda = \frac{1}{3}\lambda\frac{dx}{x},$$

und wenn man integriert und die zur Stelle $x = x_0$ des Kolbens gehörige Wellenlänge mit λ_0 bezeichnet

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(\frac{x}{x_0}\right)^{1/3}.$$

Wenn, wie vorher angenommen, der Hohlraum (Volumen V) zylindrische Gestalt hat, so ist $\frac{x}{x_0} = \frac{V}{V_0}$ und man erhält mit Gleichung (91)

$$\lambda T = \lambda_0 T_0 \quad \text{. . . . .} \quad (92)$$

Dies ist das Wiensche Verschiebungsgesetz. Es bezieht sich auf die schwarze Strahlung, da, wie oben bewiesen wurde, die Schwärze der Strahlung nicht durch Kompression oder Dilatation verändert wird.

Das Verschiebungsgesetz sagt aus, daß die Wellenlänge eines ganz bestimmten Bündels der schwarzen Strahlung umgekehrt proportional der Temperatur T der Strahlung ist.

5. Die Energieänderung des Strahlenbündels mit der Temperatur findet man folgendermaßen: Es sei $E\,d\lambda$ die zur Temperatur T gehörige und zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ eingeschlossene Energie der Strahlung (Definition § 43). Bei der Temperatur T_0

sei dasselbe Bündel durch die Wellen λ_0 und $\lambda_0 + d\lambda_0$ begrenzt und besitze die Energie $E_0 d\lambda_0$. Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz [Gleichung (89)] ist dann

$$\int_0^\infty E\,d\lambda : T^4 = \int_0^\infty E_0\,d\lambda_0 : T_0^4.$$

Aus Gleichung (92) folgt

$$d\lambda_0 = \frac{T}{T_0}\,d\lambda,$$

also

$$\int_0^\infty \frac{E}{T^4}\,d\lambda = \int_0^\infty \frac{E_0 T}{T_0^5}\,d\lambda \quad \text{oder} \quad \frac{E}{T^5} = \frac{E_0}{T_0^5}$$

oder nach Gleichung (92)

$$E\lambda^5 = E_0\lambda_0^5.$$

Hieraus geht hervor, daß man aus der Energie E_0, die ein ganz bestimmtes Strahlenbündel (Wellenlänge λ_0) bei der Temperatur T_0 besitzt, die Energie E desselben Strahlenbündels (Wellenlänge $\lambda = \lambda_0 \frac{T_0}{T}$) bei der Temperatur T ableiten kann. $E_0\lambda_0^5$ bzw. E_0/T_0^5 geht in $E\lambda^5$ bzw. E/T^5 über, wenn man $\lambda_0 . T_0$ durch $\lambda . T$ ersetzt. Es ist also

$$E = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda . T) = T^5 g(\lambda . T) \quad \ldots\ldots \quad (93)$$

und somit die Intensität der Wärmestrahlung bis auf eine Funktion der einen Variablen $\lambda . T$ bekannt.

Die Beobachtung zeigt, daß die Strahlungsintensität E, als Funktion der Wellenlänge aufgetragen, ein Maximum besitzt. Für dies Maximum ergibt sich aus Gleichung (93) als Bedingung

$$0 = \frac{dE}{d\lambda} = -\frac{5}{\lambda^6} f(\lambda . T) + \frac{T}{\lambda^5} f'(\lambda . T) \quad \text{oder} \quad \frac{f(\lambda . T)}{(\lambda . T)^5} = const.$$

Bezeichnet man die Wellenlänge, welche zur maximalen Intensität gehört, mit λ_m, so folgt hieraus

$$\lambda_m T = b = const \quad \ldots\ldots \quad (94)$$

Nach Gleichung (93) ergibt sich für die zugehörige Strahlungsintensität

$$E_m = const\, T^5 \quad \ldots\ldots \quad (95)$$

§ 46. Die Strahlungsgleichungen von Wien und Planck.

Über die Gültigkeit des Stefan-Boltzmannschen und des Wienschen Verschiebungsgesetzes sind die Forscher nie verschiedener Ansicht gewesen. Um so lebhafter entbrannte aber der Streit um das

Gesetz uber die Energieverteilung im Spektrum der schwarzen Strahlung. Die Theorie fuhrt nur mit Hilfe gewisser Hypothesen zum Ziel, die fur diesen Zweck besonders erdacht sind.

Von Paschen[5]) wurde zunächst auf rein empirischem Wege eine Strahlungsformel gefunden, welche seine Beobachtungen an einer Reihe verschiedener, mehr oder weniger schwarz strahlender Korper darstellt. Diese Formel lautet

$$E = c_1 \lambda^{-\alpha} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}.$$

Unmittelbar darauf leitete W. Wien[2]) für die Strahlung des schwarzen Korpers aus molekularkinetischen Betrachtungen eine Gleichung ab, welche mit der vorstehenden vollständig ubereinstimmte, wenn man $\alpha = 5$ setzt.

$$E = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \quad \text{. . . . .} \quad (96)$$

Auch Planck[4, 5]) kam rein theoretisch, allerdings auf anderem Wege, zu dem gleichen Resultat Er stellte sich vor, daß die Strahlung von gewissen linear schwingenden elektromagnetischen Resonatoren ausgeht, deren jeder Energie einer bestimmten Wellenlänge aussendet und absorbiert, und daß die Energie der Resonatoren der kinetischen Energie der Molekule entnommen wird.

Aus der Maxwellschen Elektrodynamik folgt fur das Gleichgewicht zwischen der mittleren Schwingungsenergie $\mathfrak{U}$ eines Resonators der Periode $\nu = \frac{c}{\lambda}$ und der Intensität E eines monochromatischen und linear polarisierten Bündels schwarzer Strahlung der Wellenlänge λ die Beziehung

$$E = \frac{c}{\lambda^4} \mathfrak{U} \quad \text{. . . . . . .} \quad (97)$$

Aus diesem nahen Zusammenhange zwischen $\mathfrak{U}$ und E ist ersichtlich, daß ebenso wie die Strahlung (vgl. § 44) auch der Resonator eine Entropie S besitzt. Fur deren Veranderung dS findet man

$$dS = \frac{d\mathfrak{U}}{T}.$$

Das Prinzip der Entropievermehrung, auf die Strahlung angewendet, führt allerdings zu keiner eindeutigen Lösung des Problems. Zu der Wienschen Gleichung (96) gelangte Planck, indem er

$$S = -\frac{k\mathfrak{U}}{h\nu} \ln \frac{\mathfrak{U}}{h\nu}$$

setzte, wobei h und k zwei universelle Konstante bedeuten. Planck konnte zeigen, daß dieser Ausdruck alle Forderungen der Thermo-

dynamik erfüllt Er glaubte damals, daß es auch der einzige Ausdruck sei, der dies leisten könne, was indessen, wie er später betonte, nur unter gewissen einschränkenden Bedingungen zutrifft.

Die Wien-Plancksche Strahlungsgleichung (96) wurde für die schwarze Strahlung in weitem Maße durch Versuche von Paschen[7]) und Wanner[2]) [siehe auch Paschen und Wanner[1])] bestätigt, während in teilweisem Gegensatz dazu andere Forscher, wie Lummer und Pringsheim[2, 4]), Rubens und Kurlbaum[1, 2]), Beckmann[1]), Rubens[2]), die erwähnte Gleichung für lange Wellen und hohe Temperaturen keineswegs in Übereinstimmung mit den Versuchen finden konnten

Besonders augenfällig erschienen die Abweichungen, wenn man die Energie bei verschiedener Temperatur, aber derselben Wellenlänge beobachtete. Die Strahlungsformel liefert für diesen Fall der Isochromaten die Gleichung

$$ln E = const - \frac{c_2}{\lambda} \frac{1}{T} \quad \cdots \quad (98)$$

Die Beobachtungen ergaben keine Gerade, wenn man $ln E$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ auftrug.

Später wurde auch Paschen[3]), der seine älteren Messungen durch neue ersetzte, zu denselben Abweichungen vom Wien-Planckschen Gesetz geführt.

Daraufhin stellte Planck[6]) die Strahlungstheorie auf eine neue Grundlage, indem er die Annahme machte, daß die Energie der Resonatoren nicht ins Unbegrenzte teilbar ist, sondern aus einer ganzen Zahl endlicher Energieelemente (Energiequanten) ε besteht, die der Schwingungszahl ν des Resonators proportional sind. Bezeichnet h eine Konstante, so ist also

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Dadurch ist es möglich, die Entropie des Systems der Resonatoren aus gewissen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über die Verteilung der Energie zu berechnen. Nach dem Boltzmannschen Theorem ist die Entropie proportional dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des Zustandes. Der Proportionalitätsfaktor k ist universell und tritt auch in der Gastheorie auf, und zwar als Verhältnis zwischen der Gaskonstanten und der Molekülzahl im Grammolekül. Es ergibt sich dann die Entropie des Resonators zu

$$S = k\left[\left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\mathfrak{U}\right) ln \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\mathfrak{U}\right) - \frac{1}{\varepsilon}\mathfrak{U} \, ln \frac{1}{\varepsilon}\mathfrak{U}\right].$$

Hiermit gelangt man für die spezifische Intensitat (Definition § 43, 44) eines monochromatischen und linear polarisierten Strahles zu der Gleichung

$$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1} = c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \quad \ldots \quad (99)$$

Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz ergibt sich durch Integration von Gleichung (99)

$$\int_0^\infty E\,d\lambda = \frac{c_1}{c_2^4} T^4 \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = 6{,}494 \frac{c_1}{c_2^4} T^4$$

Mit Hilfe von Gleichung (89a) und (99) folgt hieraus

$$\sigma = 2\pi . 6{,}494 \frac{c_1}{c_2^4} = 40{,}802 \frac{c_1}{c_2^4} = 40{,}802 \frac{ck}{c_2^3} \quad \ldots \quad (100)$$

Fur das Maximum der Intensitat ergibt sich aus Gleichung (99), dem Wienschen Verschiebungsgesetz entsprechend, die Bedingung

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{4{,}965}; \quad E_m = 21{,}20 \frac{c_1}{c_2^5} T^5 \quad \ldots \quad (101)$$

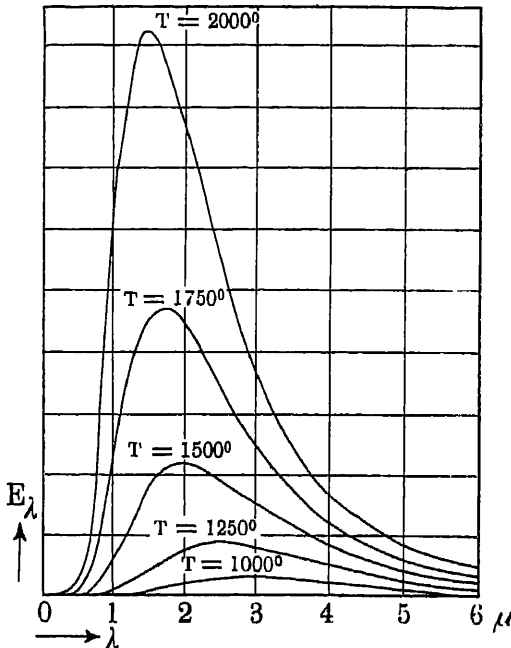
Die Plancksche Strahlungsgleichung ist imstande, alle einwandfreien Beobachtungen über die Strahlung des schwarzen Korpers gut darzustellen. Für die Konstante c_2 hat das Experiment den Wert 1,435 cm-Grad ergeben. Setzt man diese Zahl in Gleichung (99) ein, so kann man die Strahlungsintensitat des schwarzen Körpers bis auf einen konstanten Faktor als Funktion von Temperatur und Wellenlänge darstellen. Dies ist fur einige Temperaturen in Fig. 21 geschehen.

Die durch die Quanten bedingte sprunghafte Änderung der Energie hat Planck zunächst sowohl auf die Absorption wie die Emission angewendet. Um gewisse Schwierigkeiten zu vermeiden, hat Planck[8]) später angenommen, daß nur die Emission, nicht aber die Absorption nach Quanten erfolgt. Man hat sich also zu denken, daß ein Resonator die Energie kontinuierlich aufnimmt, daß er sie aber nur durch Strahlung wieder abgeben kann, wenn er ein volles Quantum der Energie besitzt. Unmittelbar nach der Energieabgabe hat jeder Resonator die Energie 0. Zu allen anderen Zeiten besitzt er eine gewisse Energie, die im allgemeinen zwischen zwei Energiequanten, und zwar im Mittel auf der Hälfte zwischen zwei Energiequanten liegen wird. Eine sehr große Anzahl M von Resonatoren besitzt also die Energie $(x + 0{,}5\,M) h\nu$, wobei x eine ganze Zahl

oder null ist. Das im Mittel auf jeden Resonator entfallende halbe Energiequantum $\frac{h\nu}{2}$ kann unter keinen Umständen ausgestrahlt werden, auch nicht beim absoluten Nullpunkt. $\frac{h\nu}{2}$ heißt darum die mittlere Nullpunktsenergie des Resonators.

Durch die Voraussetzung der kontinuierlichen Absorption wird die Strahlungsenergie und also auch Gleichung (99) nicht verändert.

Fig. 21.



Die Plancksche Strahlungstheorie kann sich hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit nicht mit dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz oder dem Wienschen Verschiebungsgesetz messen. Wenngleich auch die Herleitung der Planckschen Gleichung aus gewissen Voraussetzungen streng logisch geschehen kann [vgl. Planck[9]], so kann man wegen der Zulässigkeit dieser Voraussetzungen Bedenken tragen. Es mag hier nur darauf hingewiesen werden, daß nach Planck die Resonatoren stets linear schwingen und sich gegenseitig nicht beeinflussen; beides Annahmen, die der Wirklichkeit nicht zu entsprechen brauchen.

Zur Planckschen Strahlungsgleichung kann man, ohne auf die Theorie naher einzugehen, gelangen, wenn man die Wahrscheinlichkeit dafur, daß ein Resonator die Energie η besitzt, ebenso wie bei einem Gasmolekul mit zwei Freiheitsgraden zu

$$\varphi(\eta) = \frac{N}{RT} e^{-\frac{N}{RT}\eta}$$

oder abgekürzt zu

$$\varphi(\eta) = \varkappa e^{-\varkappa\eta}$$

ansetzt. (R molekulare Gaskonstante, N Anzahl der Molekule im Mol eines idealen Gases.) Die mittlere Energie $\mathfrak{U}$ eines Resonators folgt, wenn man zunachst kontinuierliche Veränderung der Energie zulaßt, aus der Beziehung

$$\mathfrak{U}\int_0^\infty \varphi(\eta)\,d\eta = \int_0^\infty \eta\,\varphi(\eta)\,d\eta \quad \text{zu} \quad \mathfrak{U} = \frac{1}{\varkappa} = \frac{RT}{N} = kT.$$

Dies würde mit Hilfe von Gleichung (97) zu der experimentell nicht bestatigten Strahlungsformel von Rayleigh führen

$$E = ck\,\frac{T}{\lambda^4},$$

die mit Gleichung (99) nur fur große Werte von λ übereinstimmt. Ersetzt man aber die Integrale durch Summen und erteilt man der Quantentheorie zufolge η nur die Werte 0, ε, $2\,\varepsilon$ usw., so findet man

$$\mathfrak{U} = \frac{\varepsilon}{e^{\varkappa\varepsilon} - 1},$$

woraus, wenn man für ε und $\varkappa$ ihre Werte einsetzt, mit Hilfe von Gleichung (97) wieder Gleichung (99) folgt.

§ 47. Andere Strahlungsgleichungen.

Boissoudy[1]) hat versucht, die Theorie der Quanten zu umgehen. Er nimmt völlige Kontinuitat der Energie η an, fuhrt aber die Bedingung ein, daß alle Resonatoren, deren Energie kleiner als $\varepsilon' = h'\nu$ ist, keinen Beitrag zur Strahlung liefern. Unter diesen Bedingungen findet man, wenn man die fruheren Bezeichnungen beibehält und $c_3 = \frac{ch'}{k}$, $c_4 = c^2 h'$ setzt

$$E = c_4 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_3}{\lambda T}} \left[\frac{\lambda T}{c_3} + 1\right]$$

$$\int_0^\infty E\,d\lambda = 8\,\frac{c_4}{c_3^4}\,T^4 = 8\,\frac{c_1}{c_2^4}\left(\frac{h}{h'}\right)^3 T^4; \quad \lambda_m T = \frac{c_3}{4{,}828}.$$

er Vergleich dieser Gleichungen mit den in § 46 abgeleiteten liefert $= \frac{h'}{h} = 0{,}9724$, so daß, je nach der Theorie von Planck oder oissoudy, der Faktor fur die Gesamtstrahlung $\int\limits_0^\infty E d\lambda$ den Wert $494 \frac{c_1}{c_2^4}$ oder $8{,}700 \frac{c_1}{c_2^4}$ erhält. Die Beobachtungen entscheiden zunsten der Planckschen Theorie. Vgl. dazu Gleichung (100) und e Berechnung von σ aus c_2 mit Hilfe des elektrischen Elementariantums (§ 62).

Callendar[2]) wurde durch gewisse Hypothesen und thermomamische Betrachtungen auch zu der Gleichung von Boissoudy efuhrt.

Walker[1]) hat auf rein empirischem Wege fur die Strahlungstensität des schwarzen Korpers den Ausdruck

$$E_\lambda = a T^5 \left[\frac{\lambda T}{\lambda^2 T^2 + b^2} \right]^4$$

ifgestellt, den er auch theoretisch zu stutzen versucht. Danach gibt sich fur die Gesamtstrahlung

$$\int\limits_0^\infty E_\lambda d\lambda = \frac{1}{32} \pi a \frac{T^4}{b^3}$$

r das Energiemaximum

$$\lambda_m T = b \quad \text{und} \quad E_m = \frac{a T^5}{16 b^4}$$

id endlich fur den Fall sehr langer Wellen $E_\lambda = \frac{a T}{\lambda^4}$.

§ 48. Der schwarze Körper.

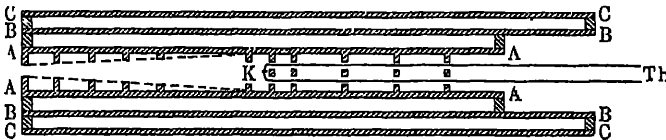
Den Kirchhoffschen Gedanken zur Verwirklichung eines hwarzen Korpers (§ 43) haben Wien und Lummer[1]) in die Tat ngesetzt [vgl. auch John[1])], indem sie einen kugelförmigen Hohlum mit einer kleinen Öffnung versahen und ihn allseitig auf mogchst gleiche Temperatur brachten. Die kleine zur Beobachtung der rahlung notwendige Öffnung vermindert zwar die Schwärze des ohlraumes, indessen um so weniger, je höher das Absorptionsrmogen der Wände ist. Die ersten schwarzen Körper bestanden is Eisen, dessen Emissionsvermögen dem Werte 1 sehr nahe kommt.

Spater haben Lummer und Kurlbaum[2]) einen elektrisch heizren schwarzen Körper konstruiert, der bis zu 1400° brauchbar ist. m eine moglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu erhalten,

mußten sie die an sich ungünstige Kugelgestalt aufgeben und statt dessen eine zylindrische Form wählen.

Die Wandungen dieses noch jetzt häufig gebrauchten schwarzen Körpers stellt man aus Porzellan, Marquardtscher Masse oder Magnesia her. Ein Magnesiakörper von etwa 20 cm Länge ist noch bis 1550° verwendbar. Bei größerer Länge biegen sich die Körper in hoher Temperatur leicht durch. Der wesentliche Teil ist ein zylindrisches Rohr *AA* (Fig. 22), das mit einer Anzahl Diaphragmen ver-

Fig. 22.



sehen ist. Auf der einen Seite von der Mitte (in der Figur rechts) besitzen alle Diaphragmen die gleiche Form. Sie sind mit je zwei Löchern versehen, um die beiden Schenkel eines Thermoelementes *Th* hindurchzuführen, dessen Lötstelle in die Mitte des Rohres gebracht wird. Die Diaphragmen auf der anderen Seite werden nach der Mitte zu weiter, mit Ausnahme des innersten, das eine kleine Kammer *K* abschließt, die als der eigentliche schwarze Körper zu betrachten ist. Das ganze Rohr wird mit Platinband umwunden oder mit einer Platinhaut überzogen, die auf elektrischem Wege geheizt wird. Zwei weitere Rohre *BB* und *CC* werden durch Ringe von dem ersten getrennt und dienen nebst den eingeschlossenen Luftzwischenräumen zur thermischen Isolation. Die Diaphragmen sind so eingerichtet, daß nur die Strahlung aus dem innersten Teile des Körpers auf die Meßinstrumente fallen kann, wenn diese nicht zu nahe herangeführt werden. Es ist anzustreben, daß die Helligkeit des innersten Diaphragmas die gleiche ist wie die der mittleren Scheidewand, auf der die Lötstelle des Thermoelementes ruht; die Helligkeit ist gleich, wenn das innerste Diaphragma sich nicht von der dahinter befindlichen Wand abhebt und also nicht sichtbar ist. Anderenfalls ist die für die schwarze Strahlung geforderte Temperaturgleichheit im Inneren des Körpers nicht völlig erreicht. Aus demselben Grunde sollen auch die Drähte des Thermoelementes für das Auge verschwinden. Est ist nicht leicht, diese Bedingungen zu erfüllen; am besten gelingt es noch in höherer Temperatur, wo die Strahlung selbst alle Unterschiede schnell auszugleichen strebt. Ferner ist es schwierig, ein Urteil über den Einfluß der meist verhältnismäßig großen

Öffnung des schwarzen Körpers auf dessen Schwärze zu gewinnen. Um die hierin beruhende Fehlerquelle möglichst zu verkleinern, ist es notwendig, die Wände des Hohlraumes, wenn sie aus Porzellanmasse oder Magnesia bestehen, zu schwärzen. Dies geschieht für tiefere Temperaturen mit Lampenruß, für höhere mit den Oxyden von Eisen, Uran, Chrom oder Kobalt.

Das Emissionsvermögen des Hohlraumes ist im Glühzustande nicht direkt bestimmbar. Bei Zimmertemperatur kann es dadurch geschehen, daß man ein Strahlenbündel auf die Öffnung des schwarzen Körpers fallen läßt und beobachtet, welcher Bruchteil der Strahlungsintensität zurückgeworfen wird. Dieser Bruchteil gibt für die betreffende Wellenlänge das Absorptionsvermögen und nach dem Kirchhoffschen Gesetz also gleichzeitig das Emissionsvermögen des Körpers.

Erheblich über 1550° kann man den schwarzen Körper nicht mehr durch glühendes Platin heizen. Man verwendet dann Kohle- oder Graphitröhre, durch die der elektrische Strom direkt hindurchgeschickt wird. Auf diese Weise kann man Temperaturen bis etwa $t = 3000°$ erzeugen (s. § 70). Allerdings müssen die Röhre dann im Vakuum geglüht werden und die Beobachtung der Strahlung muß durch wohl abgedichtete Fenster geschehen. Die dadurch verursachte Absorption und Reflexion der Strahlung findet man durch besondere Versuche, indem man die Intensität irgend einer Lichtquelle einmal direkt und dann durch das Beobachtungsfenster bestimmt.

Kurlbaum und Schulze[1]) haben ein Rohr aus Nernstmasse als schwarzen Körper benutzt und dasselbe mehrfach bis 2000° heizen können.

Andere Formen schwarzer Körper, bei denen darauf geachtet wurde, daß ein von außen auf die Öffnung fallender Strahl erst nach möglichst vielen Reflexionen im Inneren wieder nach außen gelangen kann, sind in tieferer Temperatur, z. B. von Valentiner[1]), gebraucht worden. Er heizte die Wandungen der schwarzen Körper mit gesättigten Dämpfen von Wasser oder Schwefel. Dadurch gelingt es, eine sehr gleichförmige Temperaturverteilung zu erzielen.

Es macht in diesem Falle keine Schwierigkeiten, die Größe der Öffnung zu verändern und so durch Extrapolation auf unendlich kleine Öffnung den Einfluß auf die Schwärze des Körpers rein empirisch zu bestimmen. Valentiner[1]) ist nach diesem Prinzip verfahren und fand, daß ein auf 100° geheizter, innen geschwärzter, zylindrischer Hohlraum von etwa 20 cm Länge und 14 cm Durchmesser bei einer Öffnung von 3 cm Durchmesser etwa 1 Proz., bei

einer solchen von 4 cm etwa $1^1/_2$ Proz. und bei 14 cm Öffnung 5 Proz. weniger strahlte als ein vollkommener schwarzer Körper.

Hoffmann und Meissner[1]) tauchten kugelförmige Körper aus Marquardtscher Masse von ca. 2 cm Durchmesser in geschmolzenes Kupfer, Gold und Palladium.

Abhängigkeit der Strahlung vom Medium. Die Theorie erfordert, daß sich der Strahler in einem völligen Vakuum befindet. Ist er von einem anderen Medium umgeben, so erleidet beim Übergang in dieses die Strahlung eine gewisse Reflexion und in dem Medium selbst Zerstreuung und Absorption. Bei Luft indessen sind diese verschiedenen Einflüsse für gewöhnlich so gering, daß sie nicht in Betracht kommen. Vorsicht ist aber geboten, wenn man etwa ein Iridiumrohr als schwarzen Körper verwenden will und dasselbe so hoch heizt, daß das Metall verdampft, was bereits bei 1300° deutlich eintritt. Es steigen dann von ihm dunkle Wolken auf, von denen die sichtbaren Strahlen deutlich absorbiert werden.

Eine andere Fehlerquelle bildet bisweilen das Absorptionsvermögen des Wasserdampfes und der Kohlensäure, die im allgemeinen in der Luft enthalten sind. Man kann diesen Einfluß rein empirisch dadurch eliminieren, daß man die Dicke der Luftschicht zwischen Strahler und Empfänger verschieden wählt und auf die Dicke 0 extrapoliert. Bei Beobachtung der Gesamtstrahlung durch Luftschichten von etwa 50 cm Dicke ist unter normalen Verhältnissen ein derartiger Einfluß nicht deutlich nachweisbar. Wohl aber ist dies der Fall, wenn man die Strahlung bestimmter Wellenlangenbezirke untersucht, die in der Nähe der Absorptionsbanden liegen. Nach Paschen[4]) sowohl wie nach Rubens und Aschkinas[1]) ist bekannt, daß die Kohlensäure besonders bei 4,3 und 14,7 μ starke Absorptionsbanden besitzt. Eine sehr große Zahl von Absorptionsbanden weist der Wasserdampf auf. Die wichtigsten liegen bei 2,7 und 6,5 μ sowie in dem breiten Bereich zwischen 4,8 und 6,3 μ. Eine schwächere befindet sich bei 8,5 μ und eine ganze Reihe jenseits 11 μ.

B. Temperaturmessung aus der Gesamtstrahlung.

§ 49. Thermosäule und Radiometer.

Die ältesten Messungen der Gesamtstrahlung wurden mit der Mellonischen Thermosäule ausgeführt, die indessen wegen ihrer großen Masse und hohen Wärmekapazität nicht mehr in Gebrauch ist. Ihr Prinzip, das in veränderter Form auch heute noch große

Bedeutung besitzt, besteht darin, daß eine größere Zahl von kurzen Drahtstücken, die aus zwei verschiedenen thermoelektrisch wirksamen Metallen (früher vielfach Wismut und Antimon, heute meist Eisen und Konstantan) bestehen, hintereinander durch Lot verbunden werden, und zwar so, daß alle Lotstellen gerader Ordnungszahl einerseits und ungerader Ordnungszahl andererseits nahe nebeneinander liegen. Die eine dieser Gruppen wird der Strahlung ausgesetzt, die andere davor geschützt. Infolgedessen entsteht zwischen je zwei aufeinander folgenden Lötstellen eine Temperaturdifferenz, welche elektromotorische Kräfte auslöst. Die an den Enden der Säule durch ein Galvanometer meßbare Thermokraft ist die Summe der Thermokräfte aller einzelnen Elemente, und ist also deren Anzahl proportional. (Über die lineare Thermosäule siehe § 55).

Mikroradiometer. Auf die thermoelektrische Kraft ist auch das von Boys[1]) konstruierte Radiomikrometer gegründet. Es besteht im wesentlichen aus einem sehr leichten Thermoelement, dessen beide Lotstellen durch kurze Drahtstücken getrennt sind. Der thermoelektrische Kreis, von dem die eine Lotstelle der Strahlung ausgesetzt wird, schwingt nach Art eines Drehspulengalvanometers zwischen den Polen eines Hufeisenmagneten. Das System ist an einem Quarzfaden aufgehängt, der außerdem noch einen kleinen Spiegel trägt. Die von Boys erzielte Empfindlichkeit dieses Instrumentes ist von Paschen[1]) auf das Dreifache erhöht worden, er stellte die Schenkel des Elementes aus Legierungen her: den einen aus Wismut und Antimon im Verhältnis 20:1, den anderen aus äquivalenten Teilen Antinom und Cadmium. Sehr hinderlich ist der Umstand, daß diese Metalle nicht magnetisch indifferent gemacht werden können. Selbst geringer Para- oder Diamagnetismus verursacht bereits eine merkliche Richtkraft des Systems und damit eine Einbuße an Empfindlichkeit, die selten diejenige der neueren Bolometer erreicht.

Nichols[1,3]) hat ein anderes Radiometer verwendet, das keinerlei elektrische Messung erfordert und darauf beruht, daß die Strahlung auf eine im Vakuum befindliche Fläche einen merklichen Druck ausübt. Er ordnete an einem Quarzfaden zwei geschwärzte Glimmerplättchen an, und zwar, ähnlich wie die Flügel einer Crookesschen Lichtmühle, in derselben Ebene nebeneinander. Fällt die Strahlung nur auf das eine Plättchen, so tritt eine Drehung des Systems ein, die durch Spiegel und Skala zu messen ist. Das Instrument kann als Kompensationsradiometer verwendet werden, wenn gleichzeitig auf das zweite Plättchen eine Strahlung geworfen wird, dessen

Intensität bekannt ist und etwa durch Blenden beliebig abgestuft werden kann. Die Empfindlichkeit ist bedeutend. Nichols fand, daß die Strahlung, welche von einer 6 m entfernten Kerze auf das eine Glimmerplättchen traf, an einer 1,3 m vom Instrument entfernten Skala noch einen Ausschlag von 60 mm lieferte. Die Empfindlichkeit ist abhängig von der Höhe des Vakuums, das Optimum liegt in der Nähe von 0,05 mm Druck

§ 50. Flächenbolometer.

Unter den Meßinstrumenten, welche für die Beobachtung der Gesamtstrahlung in Betracht kommen, spielt das Flächenbolometer die wichtigste Rolle. Es ist in wirklich brauchbarer Weise zuerst von Langley angewendet worden. Lummer und Kurlbaum[1]) haben es weiter vervollkommnet. In dieser Form besteht es aus etwa 20 sehr dünnen (0,001 mm) Platinstreifen, die in zwei Ebenen auf einem Schieferrahmen von etwa 3 × 3 cm angeordnet sind, und zwar derart, daß die Streifen der einen Ebene hinter die Zwischenräume treten, welche die Streifen der anderen Ebene lassen. Gemessen wird die Energie der Strahlung, welche auf die von der inneren Kante des Schieferrahmens begrenzte Fläche fällt Ein Maß für die absorbierte Energie ist die Temperatursteigerung des Platins, die aus der Widerstandserhöhung aller hintereinander geschalteter Platinstreifen abgeleitet wird.

Die Herstellung und Anordnung so dünner Platinfolien erfordert ein besonderes Verfahren, das von Lummer und Kurlbaum ausgearbeitet ist. Man walzt das Platin zusammen mit einem Silberblech, das man zum Schluß mit Salpetersäure wieder abätzt. Zuvor schneidet man die Streifen auf der Teilmaschine aus und befestigt sie auf dem Schieferrahmen. Die Platinstreifen werden mit Ruß oder Platinschwarz überzogen, so daß alle auffallende Strahlung absorbiert wird.

Falsche Strahlung, d. h. solche, deren Messung nicht beabsichtigt ist, kann leicht durch Reflexion entstehen; sie wird ausgeschlossen, wenn man das Bolometer in einen geschwärzten Raum bringt, der bis auf ein scharf begrenztes Diaphragma gänzlich geschlossen ist. Nützlich ist eine Anzahl weiterer Diaphragmen, die ebenfalls geschwärzt sind und längs des Strahlenganges angeordnet werden, ohne diesen scharf zu begrenzen.

Das Absorptionsvermögen der Bolometer ist von Kurlbaum[2]) untersucht worden, indem er die Strahlung eines auf 100° geheizten Hohlraumes mit derjenigen einer geschwärzten Platinfläche gleicher

Temperatur verglich. Das günstigste Absorptionsvermögen, nämlich 97 Proz., erzielt man, wenn man das Platin mit einer Schicht von Platinmoor überzieht, deren Gewicht 200 mg pro Quadratdezimeter beträgt. Dickere Schichten bieten dem Wärmedurchgang ein zu großes Hindernis. Man erhält die Moorschicht auf elektrischem Wege, wenn man das Platin in eine Lösung von 1 g Platinchlorid und 0,008 g Bleiacetat in 30 g Wasser [Kurlbaum[1])] bringt und bei einer Spannung von 4 Volt einen Strom der Dichte 0,03 Amp./cm² drei Minuten lang auf das Platin (als Kathode) wirken läßt.

Ruß absorbiert weniger gut (bis 95 Proz.) als Platinschwarz und besitzt außerdem den Nachteil geringerer Wärmeleitfähigkeit. In dünnen Schichten ist es für rotes Licht durchlässiger als für Strahlung kürzerer Wellenlänge

Kurlbaums Angaben über das Absorptionsvermögen beziehen sich auf verhältnismäßig sehr lange Wellen, da das Energiemaximum eines schwarzen Körpers von 100° bei etwa 8 μ liegt. Kürzere Wellen werden besser, längere weniger gut absorbiert.

Nach Royds[1]) reflektiert bei der Wellenlänge

λ	Rußschicht, 0,205 mm dick	Platinschwarz abgeschieden	
		in 15 Min	in 3 Min
0,8 μ	0,0113	0,0017	0,0130
8,7 μ	0,0066	0,0059	0,0570
25,5 μ	0,0067	0,0093	0,0708

der auffallenden Strahlung.

Die Temperatur des Bolometers steigt infolge der Bestrahlung so lange, bis wieder Wärmegleichgewicht eintritt, d. h. bis die aufgestrahlte Energie gleich ist der Wärmemenge, die das Bolometer infolge erhöhter Ausstrahlung und Luftkonvektion wieder abgibt. Die Wärmeleitung durch das Metall kommt wegen der außerordentlich geringen Dicke der Streifen nicht merklich in Betracht. Infolgedessen nehmen verschieden dicke Streifen des Bolometers fast gleiche Temperatur an, nur wird bei größerer Dicke der Gleichgewichtszustand etwas langsamer erreicht.

Die Widerstandsmessung wird gewöhnlich in der Wheatstoneschen Brücke mit Hilfe eines Panzergalvanometers ausgeführt. Entweder beobachtet man nach der plötzlich eintretenden Widerstandserhöhung des Streifens den ersten Ausschlag des Galvanometers oder man wartet die neue Ruhelage ab und mißt ihre Abweichung von der vorhergehenden. In beiden Fällen muß man die Empfindlichkeit

des Galvanometers kennen. Unabhängig wird man davon, wenn man die im Galvanometerkreis auftretende Spannung mit einem Kompensationsapparat beobachtet. Dann braucht man das Galvanometer nur als Nullinstrument Nach der Bestrahlung kommt das Bolometer außerordentlich schnell wieder in das Warmegleichgewicht. Paschen[3]) gibt an, daß bei seiner Anordnung dafur hochstens 2 Sekunden erforderlich waren.

In absolutem Maß findet man die Strahlungsenergie nach dem Vorgange Kurlbaums[2]), wenn man die Widerstandserhohung des Bolometers beobachtet, die dieses durch Erhohung der Meßstromstarke, d. h. also durch eine in ihm selbst erzeugte elektrische Energie von leicht meßbarer Große erleidet. Man hat dann wahrend einer Messung drei Zustande des Bolometers zu unterscheiden.

1. Die Strahlung wird durch eine geschwärzte Klappe abgesperrt, welche ebenso wie das Hauptdiaphragma des Bolometerkastens von fließendem Wasser durchstromt wird. Die Temperatur der Klappe sei T_0 und ihre dem Bolometer durch das Diaphragma zugestrahlte gesamte Energie $C_0 T_0^4$ (vgl. Gl 89)

Gleichzeitig empfängt das Bolometer durch Zustrahlung von der Umgebung und durch Stromwärme die Energie E. Ferner strahlt es selbst Wärmeenergie aus, und zwar, wenn man die Temperatur des Bolometers mit T_B bezeichnet, vom Betrage $C T_B^4$. Endlich verliert das Bolometer an die Umgebung, deren Temperatur T_U sei, durch Leitung und Konvektion die Warmeenergie $\mu (T_B - T_U)$. Im Gleichgewichtszustand gilt also die Gleichung

$$E + C_0 T_0^4 = C T_B^4 + \mu (T_B - T_U) \quad . \; . \quad . \; . \; (102)$$

2. Statt der Klappe von der Temperatur T_0 strahlt jetzt ein schwarzer Körper der Temperatur T. Dadurch erhoht sich die Temperatur des Bolometers um $d T_B$ und es gilt die Beziehung

$$E + C_0 T^4 = C (T_B + d T_B)^4 + \mu (T_B + d T_B - T_U) \; . \; . \; . \; (103)$$

3 Die Temperaturerhöhung $d T_B$ wird jetzt bei geschlossener Klappe dadurch hervorgebracht, daß die elektrische Energie erhöht wird und somit die Größe E auf E_1 steigt, dann ist

$$E_1 + C_0 T_0^4 = C (T_B + d T_B)^4 + \mu (T_B + d T_B - T_U) \; . \; . \; (104)$$

Aus diesen drei Gleichungen folgt

$$C_0 (T^4 - T_0^4) = d T_B (4 C T_B^3 + \mu) = E_1 - E.$$

$E_1 - E$ ist gleich der Differenz der elektrischen Energien, die bei den Messungen 3 und 1 oder 3 und 2 in das Bolometer geschickt werden. Diese leicht meßbare Größe liefert also gleichzeitig

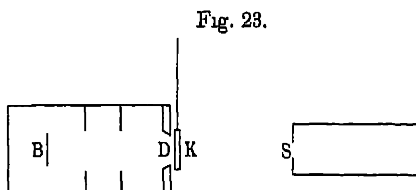
die Differenz zwischen der Strahlungsenergie, die der schwarze Körper der Temperatur T durch die Öffnung der Klappe fallen läßt, und der Strahlungsenergie, die bei geschlossener Klappe das Bolometer aus dem gleichen räumlichen Winkel empfängt.

Leitet man die Temperaturerhöhung $d\,T_B$ des Bolometers aus den Galvanometerausschlägen ab, so ist zu beachten, daß diese sowohl der Widerstands- bzw. Temperaturerhöhung des Bolometers als auch der Stärke des Meßstroms proportional sind. Hat man also bei den mit 2 und 3 bezeichneten Fällen gleiche Ausschläge beobachtet, so ist die bei 2 eintretende Temperaturerhöhung um den Faktor i_2/i_1 größer als im Falle 3, wenn bei 1 und 2 die Stromstärke i_1, bei 3 aber die Stromstärke i_2 zur Anwendung kommt.

Dem Umstand, daß im Falle 3 die Temperaturen T_0' und T_B ein wenig von den entsprechenden Temperaturen des Falles 1 verschieden sein werden, ist leicht Rechnung zu tragen [vgl. Valentiner[1])].

Für die endgültige Berechnung muß noch der Zusammenhang zwischen der Konstanten C_0 und der Konstanten des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes bekannt sein. Man findet ihn durch folgende Überlegung (vgl. Fig. 23). Bei zurückgeschobener Klappe K fällt die vom schwarzen Körper S ausgehende Strahlung durch das scharfkantige Hauptdiaphragma D auf das Bolometer B. Die Wirkung ist die gleiche, als wenn der Querschnitt des Diaphragmas, deren Betrag $r^2\pi$ sei, ganz mit der betreffenden Strahlung belegt gedacht wird. Bei einem schwarzen Strahler der Temperatur T ist also dort die Energie $r^2\pi\sigma T^4$ anzunehmen, wenn σ die Strahlungskonstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes bedeutet [vgl. Gl. (89a)]. Denkt man sich in erster Näherung diese Strahlung auf einer sehr kleinen Fläche im Mittelpunkt des Diaphragmas, dessen senkrechter Abstand vom Bolometer ϱ sei, vereinigt, so fällt unter Beachtung des Kosinusgesetzes auf das Bolometer, dessen Oberfläche f sei, die Strahlungsenergie

Fig. 23.



$$C_0 T^4 = \frac{f}{\varrho^2\pi} r^2\pi\sigma T^4 \text{ oder also } C_0 = \sigma\cdot f\cdot\frac{r^2}{\varrho^2}.$$

Bei strengerer Rechnung ist nach Kurlbaum[2]) statt dessen $C_0 = \sigma f' \frac{r^2}{\varrho'^2}$ zu setzen, wobei unter Annahme eines rechteckigen

Bolometers der Seitenlängen a und b

$$\varrho' = \sqrt{\varrho^2 + \frac{a^2}{4} + \frac{b^2}{4}}$$

und $f' = f + \varphi(a,b) + \varphi(b,a)$ ist, wenn

$$\varphi(a,b) = a\left[\frac{\varrho'^2}{\sqrt{\varrho^2 + \frac{a^2}{4}}} \arcsin\frac{b}{2\varrho'} - \frac{b}{2}\right]$$

Fehlerquellen. Bei Beobachtungen mit dem Flächenbolometer ist auf folgende Punkte zu achten, die in einer Polemik zwischen Kurlbaum[7]) und Valentiner[2,8]), sowie beiden gemeinsam[1]) auf der einen Seite und Paschen[9,10]) und Gerlach[1,2]) auf der anderen Seite Gegenstand der Diskussion geworden sind:

Die vorderen Streifen des Bolometers überdecken einen Teil der dahinter liegenden Streifen, so daß die letzteren durch die Strahlung nur teilweise, durch die Heizung mit dem elektrischen Strom aber in ihrer ganzen Ausdehnung erwärmt werden. Deshalb ist die durch Luftkonvektion fortgeführte Wärme in beiden Fällen ein wenig verschieden.

Bei gleichen Abmessungen und gleichem Widerstand aller Streifen entstehen im übrigen aber durch das Überdecken keine Fehler. Merkliche Fehler treten aus diesem Grunde nur auf, wenn die Streifen ungleich dick sind und einen wechselnden elektrischen Widerstand besitzen. Während auch in diesem Falle bei der Bestrahlung der Widerstand des Bolometers an jeder Stelle um den gleichen Faktor wächst, trifft dies nicht für die elektrische Heizung zu. Gleicher Erhöhung des Gesamtwiderstandes entspricht darum nicht in beiden Fällen gleiche Energiezufuhr, wie oben vorausgesetzt.

Ist W der Gesamtwiderstand der Streifen und steigt durch einen Strom der Stärke i die Temperatur um $\varDelta t$, so ist bei gleichmäßiger Dicke der Streifen die Gleichgewichtsbedindung gegeben durch $A i^2 W = C \varDelta t$, wobei A das Wärmeäquivalent und C eine Konstante bedeutet, die der Oberfläche der Streifen proportional ist. Bezeichnet man mit α den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, so ist die Änderung des Widerstandes $\varDelta W = \alpha W \varDelta t$ und also bei Elimination von $\varDelta t$

$$\varDelta W = \frac{A}{C} \alpha i^2 W^2.$$

Sind die Streifen ungleichnäßig dick und denkt man sie durch Schnitte senkrecht zur Stromrichtung in n Teile gleicher Oberfläche,

von denen jeder in sich gleichmäßige Dicke besitzt, zerlegt, so gilt für jeden dieser Teile in entsprechender Bezeichnungsweise

$$\Delta w = \frac{A n}{C} \alpha i^2 w^2.$$

Durch Summation über alle n Teile erhält man

$$\Delta' W = \Sigma \Delta w = \frac{A}{C} \alpha i^2 n \Sigma w^2.$$

Wird die Rechung für den Fall durchgeführt, daß die Streifen gleich dick sind, während sie in Wahrheit verschiedene Dicke besitzen, so ist das Resultat um den Faktor

$$\frac{\Delta' W}{\Delta W} = \frac{n \Sigma w^2}{W^2} = \frac{n \Sigma w^2}{(\Sigma w)^2}$$

zu korrigieren, oder die Strahlungsenergie ist nur dann gleich der elektrischen, wenn sich die Widerstandserhöhungen in beiden Fällen wie ΔW $\Delta' W$ verhalten Besitzt z. B der zehnte Teil aller Streifen den doppelten Widerstand wie die übrigen $^9/_{10}$, so ist $n = 10$ und

$$\frac{\Delta' W}{\Delta W} = \frac{130}{121} = 1{,}075$$

Im allgemeinen wird die Ungleichmäßigkeit in der Dicke und somit auch die hier berechnete Korrektion erheblich kleiner sein.

Sehr hohe Ansprüche stellt die Methode des Flächenbolometers an die Konstanz der Temperatur T_u. Da die Temperaturerhöhung dT_B der Größenordnung nach etwa 0,1° beträgt, so muß bei einer Genauigkeit von 0,001 die Umgebungstemperatur T_U auf 0,0001° konstant bleiben, während die in Gleichung (102) und (103) bzw. (102) und (104) eingehenden Größen gemessen werden. Ein sehr guter Schutz des Bolometers gegen Luftströmungen jeder Art wird dadurch zur Notwendigkeit. Ferner muß die Strahlungsenergie so gering sein, daß sie die Luft vor dem Bolometer nicht merklich erwärmt. Man darf also die Klappe, welche die Strahlung absperrt, nur sehr kurze Zeit öffnen und es ist vorteilhaft die Temperaturerhöhung des Bolometers durch den ersten Ausschlag des Galvanometers zu messen.

Die Schwierigkeiten wachsen, wenn man die Ruhelage des Galvanometers abwartet. Bei längerer Bestrahlung erwärmt sich die Umgebung des Bolometers und infolgedessen auch die Zuleitungen, und die Einstellung des Galvanometers ändert sich dauernd. Diese Änderung ist eine Quelle neuer Unsicherheit. Sie ist im allgemeinen verschieden stark bei der Bestrahlung und der elektrischen Heizung, da in beiden Fällen nicht genau die gleiche Fläche des Bolometers erwärmt wird

Besondere Formen des Flächenbolometers. Ist eine längere Bestrahlung nicht vermeidbar, so kann man die langsame Erwärmung der Zuleitungen und der ganzen Umgebung des Bolometers eliminieren [H L Callendar[3])], wenn man zwei Flächenbolometer, von denen das eine, B_1 (Fig. 24), etwa 4 cm, das andere, B_2, 2 cm breit ist, die aber im übrigen möglichst gleich sind, nahe nebeneinander stellt und nur den mittleren Teil des größeren bestrahlt. Die beiden Bolometer schaltet man in zwei benachbarte Zweige der Wheatstoneschen Brücke, deren andere Zweige gleiche Widerstände W besitzen In den Zweig des kleineren Bolometers legt man additiv zu ihm einen variablen Widerstand w, der bei abgeglichener Brücke ein Maß für die Widerstandsdifferenz beider Bolometer liefert. Für die Energiemessung kommt also nur der mittlere, 2 cm breite Teil des größeren Bolometers in Betracht, der allein der Wärmestrahlung ausgesetzt wird.

Fig 24

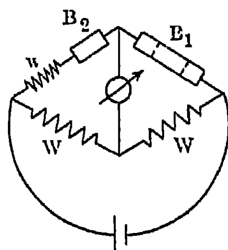
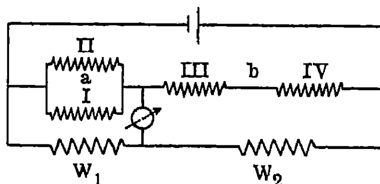


Fig. 25



Den wechselnden Einfluß der Umgebungstemperatur haben Lummer und Kurlbaum[1]) dadurch beseitigt, daß sie in jeden der vier Zweige einer Wheatstoneschen Brücke ein Bolometer schalteten, von denen zwei (in gegenüberliegenden Zweigen befindliche) bestrahlt wurden, während die beiden anderen, unmittelbarer daneben angeordneten, außerhalb der Strahlung blieben. Auf diese Weise waren indessen noch keine absoluten Resultate gewonnen. Dies gelingt mit der von Callendar[6]) angewendeten Schaltung (siehe Fig. 25). Die vier Bolometer I, II, III, IV, welche möglichst nahe den gleichen Widerstand W haben mögen, werden zu je zweien, und zwar das eine Paar I und II parallel, das andere Paar III und IV hintereinander in nebeneinander liegende Zweige der Brücke geschaltet. Gleichgewicht ist vorhanden, wenn sich die Manganinwiderstände W_1 und W_2 der anderen Zweige wie 1:4 verhalten. Die Strahlung möge gleichzeitig auf die Bolometer I und II wirken. Sieht man von Korrektionen ab, die sich im wesentlichen herausheben, so ist bei geschlossener

Klappe (Strahlung S_0) das Galvanometer in Ruhelage, wenn bei dem Strom i_1 die im Zweige a erzeugte elektrische Energie $\frac{1}{2} W i_1^2$, vermehrt, um die Strahlungsenergie S_0 gleich der im Zweige b erzeugten elektrischen Energie $2 W i_1^2$ ist. Also

$$S_0 = \frac{3}{2} W i_1^2.$$

Bei geöffneter Klappe möge wieder Gleichgewicht herrschen, wenn der Meßstrom die Stärke i_2 hat Dann ist entsprechend $S = \frac{3}{2} W i_2^2$ also die gesuchte Strahlungsenergie

$$S - S_0 = \frac{3}{2} W (i_2^2 - i_1^2).$$

Ungleichheiten im Widerstand der verschiedenen Bolometer eliminiert man, wenn bei einer zweiten Messung die Bolometer III und IV mit I und II vertauscht werden.

§ 51. Andere Strahlungsempfänger.

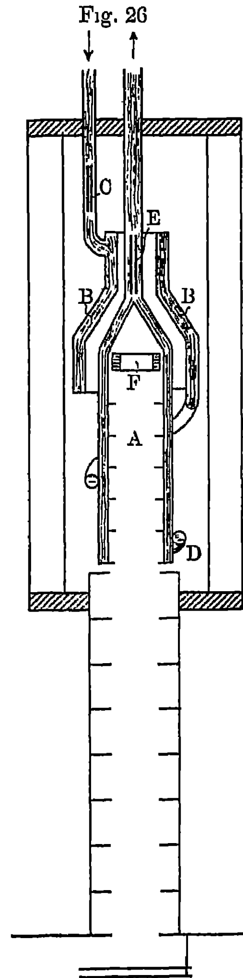
Eine weniger direkte Methode zur Beobachtung der Strahlungsenergie ist in Anlehnung an die Strahlungsmessungen von K. Angström[1]) von Paschen vorgeschlagen und von Gerlach[1]) durchgeführt worden. Sie besteht darin, daß ein dünner (einige μ), geschwärzter Metallstreifen aus Manganinblech einmal durch Strahlung, das andere Mal durch elektrischen Strom geheizt wird und daß seine Temperaturerhöhung durch eine lineare Thermosäule (45 Eisenkonstantan-Elemente), deren breitgewalzte Lötstellen sich dicht hinter dem Streifen befinden, gemessen wird. Man wird auf diese Weise gänzlich unabhängig von Ungleichmäßigkeiten in der Dicke des Streifens.

Die Zuverlässigkeit aller Strahlungsmessungen, die auf Absorption der Energie beruhen, hängt stets davon ab, wie weit das Bolometer einer vollständig schwarzen Fläche nahe kommt. Man kann seine Schwärze künstlich dadurch erhöhen, daß man es in den Mittelpunkt einer Hohlkugel einbaut, deren innere Wandung möglichst gut reflektiert [Paschen[6])]. Die Strahlung läßt man durch eine kleine Öffnung der Kugeloberfläche auf das Bolometer fallen; der nicht sofort absorbierte Teil gelangt nach Reflexion an der Kugelfläche immer wieder auf das Bolometer.

Andererseits kann man aber das schon an sich geschwärzte Flächenbolometer als Hohlraum ausbauen und es einem wirklich schwarzen Körper auf diese Weise weiter annähern, allerdings muß man dann darauf verzichten, die Temperaturerhöhung aus der Widerstandsänderung zu bestimmen. Verhältnismäßig wenig günstig ist ein kugelförmiger Hohlraum, da nach der Berechnung von Féry[5])

von allen durch die Öffnung einfallenden Strahlen 25 Proz. nur einmal und 18,5 Proz. viermal und häufiger im Inneren der Kugel reflektiert werden. Vorteilhafter ist es, dem Strahlungsempfänger eine konische Gestalt zu geben. Beträgt der Öffnungswinkel des Konus α Grad, so wird jeder in Richtung der Achse des Konus auffallende Strahl $180/\alpha$ mal reflektiert, bevor er wieder hinausgelangen kann. Féry[5]) hat bei seinen Versuchen einen derartigen Strahlenempfänger verwendet, dessen Temperaturerhöhung er zunächst durch ein Thermoelement Kupfer-Konstantan maß. In einer später mit Drecq [Féry und Drecq[1])] ausgeführten Untersuchung baute er den Konus in das Gefäß eines großen Alkoholthermometers mit feiner Kapillare ein und maß mit dieser Anordnung, deren Brauchbarkeit berechtigten Zweifeln begegnet ist, die dem Bolometer zugestrahlte Wärmeenergie. Es ist schwierig, die Angaben eines derartigen Instrumentes in absolutem Maß auszuwerten. Die französischen Forscher haben zu dem Zweck außen um den Konus einen Manganindraht gewickelt, dem genau meßbare elektrische Energie zugeführt werden kann. Es ist aber mehr wie zweifelhaft, daß auf diese Weise die Erwärmung des Konus auf die gleiche Weise erfolgt, wie bei der Strahlung. Bauer und Moulin[1]) haben die Eichung darum mit einer anderen Wärmequelle vorgenommen, die bekannte (aus dem Wattverbrauch ermittelte) Energiemengen ausstrahlt, während Keene[1]) in einem Hohlraum etwas anderer Gestalt einige Platindrähte längs der Wandung anordnete, die elektrisch geheizt, dem Empfänger nahezu auf die gleiche Art wie die Strahlung Wärme zuführen können.

Fig. 26



Von den zahlreichen, für die Messung der Sonnenstrahlung konstruierten Strahlungsempfängern mag hier das absolute Pyrheliometer von Abbot und Fowle[1]) erwähnt werden (Fig. 26). Die Strahlung fällt in einen zylindrischen Hohlraum A, der in einen Konus endet. Er ist mit Diaphragmen versehen und geschwärzt. Die Wärmeenergie wird durch Leitung an strömendes Wasser abgegeben, das, von C

kommend, durch *B* fließt und durch eine Spiralwindung nach *D* geleitet wird, von wo aus es an der Wandung des Hohlraumes vorbeiströmt, um durch das Rohr bei *E* wieder abzufließen. Beobachtet wird die pro Zeiteinheit geforderte Wassermenge sowie die Temperaturdifferenz des Wassers zwischen den Stellen *C* und *E*. Diese wird durch vier Platindrahte gemessen (von denen sich an jeder Stelle zwei befinden), die in die vier Zweige einer Wheatstoneschen Brücke eingeschaltet werden. Dadurch ist die absolute Messung der Strahlungsenergie ermoglicht. Zur Kontrolle kann in der Spule *F* eine bestimmte elektrische Energie erzeugt werden, die sich in vollem Betrage in der Temperaturerhohung des Wassers wieder finden muß. — Zur Fernhaltung jeder fremden Strahlung und zum Schutz gegen Luftstromungen wird vor dem Empfanger noch ein mit Blenden versehenes Rohr angeordnet, das durch eine Klappe verschlossen werden kann.

Spater haben Abbot und Fowle[2]) an dem beschriebenen Instrument insofern noch einige Verbesserungen angebracht, als sie den ganzen Apparat zwecks besseren Warmeschutzes in ein Dewargefaß setzten und außerdem das Wasser nicht durch konzentrische Röhren, sondern uberall durch Spiralen sehr kleiner Ganghohe führten.

Ein anderes, von denselben Autoren beschriebenes absolutes Pyrheliometer, das einem Kalorimeter nach dem Mischungsprinzip nachgebildet ist, hat ebenfalls gute Resultate ergeben. Das den Strahlungskonus umgebende Wasser befindet sich bei dieser Form nicht in stromender Bewegung, sondern wird durch einen besonders konstruierten Ruhrer durchmischt. Die Temperaturänderung wird durch ein Platinthermometer von ebenfalls besonderer Anordnung gemessen.

Mit dem absolten Pyrheliometer eicht man andere, nur zu relativen Messungen verwendbare Pyrheliometer, die in ihrer Handhabung einfacher sind. Hier ist das Quecksilberpyrheliometer zu nennen, das im wesentlichen aus einem Quecksilberthermometer mit geschwarztem Gefaß besteht. Man beobachtet den Anstieg des Thermometers bei einer Bestrahlung von bestimmter Dauer.

Eine vollkommenere Form desselben Instrumentes ist das Silberscheibenpyrheliometer. Das Gefaß des Quecksilberthermometers ist hier in der Hohlung einer geschwärzten Silberscheibe angeordnet, die abwechselnd wahrend gleicher Zeiten bestrahlt und beschattet wird. Zur Verbesserung des thermischen Kontaktes ist die Höhlung unter Zwischenschaltung einer dunnwandigen Stahlhülse mit Quecksilber ausgefüllt.

Technische Instrumente. Weitere Instrumente, die die Gesamtstrahlung relativ zu messen gestatten und also vor dem Gebrauch eine Eichung erfordern, sind von Féry[4]) besonders für die Zwecke

der Technik konstruiert worden. Das gebräuchlichste besteht im wesentlichen aus einem Thermoelement Eisen-Konstantan, auf dessen Lotstelle, die durch ein geschwärztes Silberplättchen verbreitert ist, mit Hilfe eines vergoldeten Hohlspiegels das Bild des glühenden Gegenstandes geworfen wird, dessen Temperatur man messen will Die Thermokraft des Elementes ist nahezu der vierten Potenz dieser Temperatur proportional. Die Empfindlichkeit des Instrumentes ist beträchtlich (1,3 Millivolt bei 1200°), da durch den Spiegel eine verhältnismäßig große Energiemenge konzentriert werden kann. Man kann bis herab zu 400° messen Doch beansprucht das Instrument eine verhältnismäßig große Öffnung des Strahlers. Für kleine Öffnungen ist es unbrauchbar. Ersetzt man den Spiegel durch eine Linse, so muß diese, falls die Thermokraft der vierten Potenz proportional sein soll, aus Flußspat bestehen In einer anderen Form dieses Pyrometers, bei der es darauf ankam, jegliches Instrument für elektrische Messungen zu vermeiden, hat Féry an den Ort der Lotstelle des Thermoelementes eine geschwärzte Spirale gesetzt, die aus zwei Metallen verschiedener Wärmeausdehnung besteht und sich je nach der Temperatur mehr oder weniger weit zusammenrollt. Sie ist mit einem Zeiger verbunden, der über einer Skala spielt.

C. Temperaturmessung aus der Teilstrahlung.

§ 52. Methoden.

Die Temperatur eines schwarzen Körpers kann auf zwei verschiedene Weisen aus seiner Teilstrahlung und der Konstanten c_2 [Gleichung (99) und (101)] ermittelt werden. Entsprechend gibt es auch zwei Methoden zur Bestimmung der Konstanten c_2, sobald die Temperatur des schwarzen Körpers gegeben ist. Zunächst muß man aus Strahlungsmessungen bei bekannten Temperaturen c_2 ableiten, um dann mit Hilfe von c_2 beliebige andere Temperaturen messen zu können.

1. Methode der Isothermen. a) Dem Wienschen Verschiebungsgesetz Gl. (101)

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{4,965} \quad \text{oder} \quad E_m = B \,.\, T^5$$

entsprechend, handelt es sich darum, das Maximum der Strahlungsintensität oder die zugehörige Wellenlänge zu ermitteln. Dazu ist es nötig, den Teil der Energiekurve, der in der Nähe des Maximums liegt, bei konstant gehaltener Temperatur des schwarzen Körpers

bolometrisch aufzunehmen. Diese Methode ist allen Fehlern ausgesetzt, welche etwa aus der Absorption der Strahlen in der Luft oder dem Prisma, mangelhafter Kenntnis der Dispersion und selektiver Reflexion der Spiegel, sowie der Korrektion auf unendlich schmalem Spalt und Bolometerstreifen entstehen können (siehe § 54). Das Maximum der Intensität ist nicht sehr scharf ausgeprägt, darum kann man aus der Kurve verhältnismäßig leicht E_m, aber nur schwierig λ_m bestimmen. Trotzdem ist die Formel, welche E_m enthält, bisher selten zur Temperaturmessung verwendet worden, da im Gegensatz von λ_m die Größe E_m von den speziellen Versuchsbedingungen abhängt und sich nur bei Kenntnis einer Temperatur T' des schwarzen Körpers, zu der das Maximum E'_m gehört, bestimmen läßt. Dann ist

$$T = T' \left(\frac{E_m}{E'_m}\right)^{1/5} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (105)$$

Hiernach gehen Fehler in der Energiemessung zwar nur mit dem fünften Teil ihres Betrages in die Temperatur ein, jene Fehler können aber leicht bedeutend sein, wenn man sich für den Zeitraum zwischen den Messungen bei T und T' nicht genau über Änderung der Galvanometerempfindlichkeit, der Spaltbreite und des Abstandes zwischen Bolometer und Spalt Rechenschaft geben kann.

Die Ermittelung der Wellenlänge λ_m gelingt bei nicht zu kleiner Dispersion erheblich genauer als auf direktem Wege durch folgende indirekte Methode: Man beobachtet außer der maximalen Intensität E_m noch die Intensität E der Strahlung bei derselben Temperatur und einer bekannten Wellenlänge λ. Nun ergibt sich nach der Planckschen Strahlungsgleichung (99), wenn man nach Gleichung (101)

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{4{,}9651}$$

setzt, für des Verhältnis der beobachteten Intensitäten

$$\frac{E}{E_m} = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^5 \frac{142{,}32}{e^{4{,}9651\,\lambda_m/\lambda} - 1} \quad \ldots \ldots \quad (106)$$

Dieser Ausdruck ist völlig unabhängig von c_2 sowohl, als auch von der Temperatur T. Es läßt sich also $\frac{\lambda_m}{\lambda}$ und also auch λ_m ermitteln. Warburg, Leithäuser, Hupka, Müller[1]) haben eine Tabelle berechnet, aus der man für jedes $\frac{E}{E_m}$ das zugehörige $\frac{\lambda_m}{\lambda}$ bzw. $\frac{\lambda}{\lambda_m}$ entnehmen kann.

Eine erhebliche Vereinfachung erreicht man, wenn λ klein ist d. h wenn es sich um eine Wellenlänge des sichtbaren Gebietes handelt. Dann kann man (s. weiter unten) neben der Exponentialgröße die 1 vernachlässigen und erhält

$$\frac{E}{E_m} = \left| \frac{\lambda_m}{\lambda} e^{\frac{\lambda - \lambda_m}{\lambda}} \right|^5$$

b) Beobachtet man bei konstanter Temperatur und zwei beliebigen aber bekannten Wellenlängen λ_1 und λ_2 die Intensitäten E_1 und E_2, so erhält man unter Annahme des Wienschen Strahlungsgleichung (96)

$$ln \frac{E_1}{E_2} = -5\, ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \frac{c_2}{T} \cdot \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \cdot \lambda_2}$$

Auch diese Gleichung bietet die Möglichkeit, c_2 bzw. T zu bestimmen. Werden die Wellenlängen so ausgewählt, daß $E_1 = E_2$ ist, so ergibt sich

$$\frac{c_2}{T} = \frac{5\, \lambda_1\, \lambda_2\, (ln\, \lambda_1 - ln\, \lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

Rechnet man mit der Planckschen Gleichung (99), so ist auf der rechten Seite additiv hinzuzufügen

$$+ \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ ln\left(1 - e^{-\frac{c_2}{\lambda_1 T}}\right) - ln\left(1 - e^{-\frac{c_2}{\lambda_2 T}}\right) \right\}$$

Die tatsächlichen Verhältnisse ermöglichen oft Vereinfachungen dieses Terms, da eines der λ stets klein ist und also der zugehörige Ausdruck

$$ln\left(1 - e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}\right)$$

praktisch zu 0 wird. Im übrigen erfordert das Verfahren bereits eine annähernde Kenntnis der gesuchten Größe.

2. Methode der Isochromaten. Aus der Planckschen Gleichung (99) folgt das Intensitätsverhältnis $E_1 : E_2$ bei konstanter Wellenlänge λ und den Temperaturen T_1 und T_2 zu

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T_2}} - 1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_1}} - 1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (107)$$

Beobachtet man $E_1 : E_2$ und kennt man T_1, so läßt sich also mit Hilfe der universellen Konstanten c_2 die Temperatur T_2 berechnen. Wegen der Konstanz der Wellenlänge braucht auf Dispersion und Absorption der Strahlen keinerlei Rücksicht genommen zu werden. Nur

sehr genaue Messungen erfordern eine Korrektion wegen der Spaltbreite, da die Neigung der Energiekurven mit der Temperatur wechselt.

Am häufigsten wird nach der Methode der Isochromaten bei sichtbarem Licht ($\lambda = 0{,}45$ bis $\lambda = 0{,}7$) beobachtet. In diesem Falle läßt sich Gleichung (107) sehr vereinfachen, da nämlich die Exponentialgröße stets groß gegen 1 ist. Das ist, genauer ausgedrückt, mit genügender Annäherung immer dann der Fall, wenn $\lambda T < 3000$ ist, d. h. also im sichtbaren Gebiet selbst noch für die Temperatur der Sonne. Rechnet man mit $\lambda T = 3000$ und setzt $c_2 = 14\,350$, so nimmt die Exponentialgröße den Wert 122 an. Bleibt die 1 fort, so entsteht dadurch in E_1/E_2 ein Fehler von weniger als 1 Proz., eine Größe, welche etwa der Meßgenauigkeit dieses Verhältnisses entspricht und für die Temperaturbestimmung nicht in Betracht kommt (§ 56). Es läßt sich somit, wenn man das Verhältnis der Intensitäten mit Φ bezeichnet, setzen

$$\Phi = E_1/E_2 = e^{\frac{c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

oder

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{\lambda}{c_2} \ln \Phi \quad \ldots \ldots \quad (108)$$

Dies ist die wichtigste Gleichung für die optische Pyrometrie. Sie verlangt die Kenntnis der Temperatur T_1 eines schwarzen Körpers und gestattet dann, durch rein photometrische Versuche mit Hilfe der universellen Konstanten c_2 die Temperatur T_2 eines anderen schwarzen Körpers zu ermitteln oder umgekehrt, wenn diese bekannt ist, die universelle Konstante c_2 zu berechnen. Geht man zu so langen Wellen über, daß die Plancksche Gleichnng angewendet werden muß, so ist auf der rechten Seite der Gl. (108) noch der Korrektionsterm

$$+ \frac{\lambda}{c_2}\left\{\ln\left(1 - e^{-\frac{c_2 \lambda}{T_1}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{c_2 \lambda}{T_2}}\right)\right\}$$

hinzuzufügen. Die Ermittelung von T_2 bzw. c_2 ist dann nur möglich, wenn ein angenäherter Wert der gesuchten Größe bereits bekannt ist.

Im allgemeinen werden nicht zwei schwarze Körper der Temperaturen T_1 und T_2 direkt miteinander verglichen, sondern beide mit einer dritten Lichtquelle. Dann kann man auch das Helligkeitsverhältnis ein und desselben schwarzen Körpers für zwei verschiedene Temperaturen messen und, wenn die tiefere Temperatur bekannt ist, die höhere Temperatur ableiten.

Mit derselben Annäherung wie Gl. (108) folgt aus Gl. (99) für konstante Wellenlänge

$$ln E = K - \frac{c_2}{\lambda} \frac{1}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (108a)$$

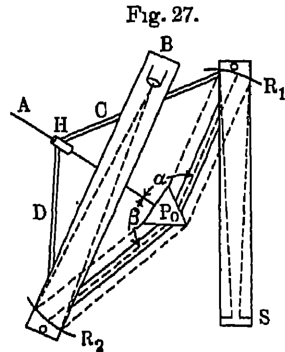
wobei K eine Konstante bezeichnet. Die Kurven, welche man erhält, wenn man den Logarithmus der Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge λ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur darstellt, nennt man Isochromaten. Sie sind nach Gleichung (108a) geradlinig; dies gilt indessen nur so lange $\lambda T < 3000$ ist.

Zur Erleichterung aller Berechnungen, die sich an Gl. (108) anschließen, dient Tabelle VI des Anhanges. (Reziproke absolute Temperaturen).

§ 53. Meßanordnung für ultrarote Strahlung.

Für die spektrale Zerlegung der Strahlungsenergie bedient man sich eines Prismas. Ein Gitter ist für Energiemessungen ungeeignet. Sobald es sich um Messungen bei langen Wellen handelt, sind Linsen möglichst zu vermeiden und durch Hohlspiegel zu ersetzen. Die Anordnung ist die gleiche wie bei einem Spektrometer. Die von einem beleuchteten Spalt S (Fig. 27) ausgehende Strahlung wird durch einen versilberten Hohlspiegel R_1 parallel gemacht, wird sodann durch ein Prisma P zerlegt und durch den zweiten Hohlspiegel R_2 auf den Strahlungsempfänger B (Bolometer oder Thermosäule) geworfen. Der Strahlungsempfänger tritt an die Stelle des Fadenkreuzes im Okularrohr des Spektrometers. Man gibt ihm, den Dimensionen des Spaltes entsprechend, die Gestalt eines sehr schmalen Rechtecks, so daß er bei monochromatischer Beleuchtung gänzlich von einem deutlichen Bild des Spaltes bedeckt werden kann.

Fig. 27.



Man justiert den Apparat zunächst, indem man das Prisma in das Minimum der Ablenkung einstellt, während der Spalt mit sichtbarem Licht bekannter Wellenlänge (Natriumlicht $\lambda = 0{,}589\,\mu$) bestrahlt wird. Mit Hilfe der Dispersionskurve des Prismas und einer Winkelmessung ist es sodann möglich, die Wellenlänge eines beliebigen anderen auf den Empfänger fallenden Lichtstrahles zu ermitteln.

Die Dispersionskurve, d. h. die Abhängigkeit des Brechungsexponenten n des Prismas von der Wellenlange, kann man innerhalb des sichtbaren Gebietes leicht durch die Brechung verschiedener Spektrallinien bekannter Wellenlänge bestimmen. Besonders geeignet sind hierfur die Linien von Wasserstoff, Helium und Quecksilber. Im ultraroten Gebiet ist die Feststellung einer bestimmten Wellenlänge schwieriger. Die Dispersionskurve der am häufigsten verwendeten Prismen von Flußspat und Quarz mag hier nach den Beobachtungen von Paschen[8, 11]) und Carvallo[1]) mitgeteilt werden.

Fur Flußspat ist

$$n^2 = A^2 + \frac{M^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4,$$

wenn

$$A^2 = 2{,}03913, \qquad M^2 = 0{,}006125$$
$$k = 0{,}0032055; \qquad \lambda_2^2 = 0{,}008884$$
$$h = 0{,}000002894.$$

Für Quarz (ordentlicher Strahl), wenn man $l = \lambda/n$ setzt

$$\frac{1}{n^2} = dl^{-4} + bl^{-2} + a + cl^2 + el^4$$

$$d = -0{,}0_6164 \qquad b = -0{,}0_882\,22 \qquad a = +0{,}424\,306$$
$$c = +0{,}004\,755 \qquad e = +0{,}0_480$$

Quarz besitzt noch einen außerordentlichen Strahl, der mit dem ordentlichen zusammenfallt, wenn der Kristall in der Richtung der Achse vom Licht durchsetzt wird. Man kann die Prismen so schleifen, daß die Einstellung der Wellenlänge durch die Doppelbrechung nicht merklich beeinflußt wird.

Die angefuhrte Dispersion des Flußspats bezieht sich auf eine Temperatur von etwa 11°, diejenige des Quarzes auf 18°, und zwar beide gegen Luft. Der Brechungsexponent ist in geringem, aber merklichem Maße von der Temperatur des Prismas abhängig. Diese Abhängigkeit hat Liebreich[1]) fur Flußspat, Steinsalz und Sylvin untersucht.

Man kann Strahlung verschiedener Wellenlängen auf den Empfänger fallen lassen, indem man das Prisma oder den Arm, auf dem sich der Empfanger befindet (kurz gesagt. das Fernrohr), um die Achse des Prismas dreht. Dreht man beides, so kann man erreichen, daß das Prisma stets im Minimum der Ablenkung bleibt. In diesem Falle ist der Strahlengang durch das Prisma symmetrisch, und man erhält, wenn man mit φ (Fig. 28) den brechenden Winkel des Prismas

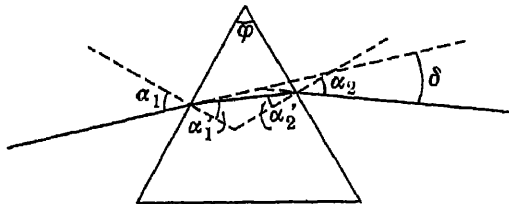
und mit δ den Ablenkungswinkel des monochromatischen gegen den nicht dispergierten Strahl bezeichnet, die Beziehung

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(\varphi + \delta)}{\sin \frac{1}{2}\varphi}.$$

Zunächst berechnet man für Natriumlicht ($\lambda = 0{,}589\,\mu$) aus n (für Flußspat = 1,433 83, für Quarz = 1,544 18) und φ das zugehörige δ. Sodann kann man für irgend einen anderen Strahl von Ablenkungswinkel $\delta' = \delta + \Delta$, dessen Unterschied $\Delta = \delta' - \delta$ gegen Natriumlicht gemessen wird, den entsprechenden Brechungsexponenten berechnen und mit Hilfe der Dispersionskurve die zugehörige Wellenlänge bestimmen. Das Minimum der Ablenkung läßt sich aber ohne weitere Hilfsmittel nur einstellen, wenn es sich um sichtbare Spektrallinien handelt. Im kontinuierlichen Spektrum muß man sich dafür einer automatischen Vorrichtung bedienen.

Eine solche automatische Einrichtung ist u. a. von Nichols[2]) und von Paschen[3]) angewendet worden. Sie besteht in folgendem: Der Spalt S (Fig. 27) und der Spiegel R_1 sind unbeweglich, während das Prisma P und das mit dem Spiegel R_2 fest verbundene Bolometer B um die feststehende Achse des Prismentisches drehbar sind. Die Drehung des Prismas wird durch den Stab A bewirkt, gleichzeitig wird durch die gleich langen Stäbe C und D, die an der verschieb-

Fig. 28.



baren Hülse H befestigt sind, eine zwangsläufige Bewegung des Bolometerarmes erzielt. Infolge dieser Konstruktion müssen die in der Figur mit α und β bezeichneten Winkel stets einander gleich sein, d. h. die für das Minimum der Ablenkung erforderte Bedingung, daß der einfallende und austretende Strahl symmetrisch zum Prisma verlaufen, ist stets erfüllt, wenn sie für eine Wellenlänge erfüllt ist. Dreht man das Prisma um den Winkel γ, so wird der Ablenkungswinkel δ um 2γ verändert.

Für sehr genaue Messungen pflegt die automatische Vorrichtung nicht zuverlässig genug zu arbeiten. Man läßt dann im allgemeinen das Prisma fest stehen und dreht den Fernrohrarm. In diesem Falle bleibt der Einfallswinkel α_1 (Fig. 28) für alle Wellenlängen der

gleiche wie für Natriumlicht im Minimum der Ablenkung. Der Austrittswinkel α_2 ändert sich. Dem Snelliusschen Brechungsgesetz entsprechend, gelten, da $\alpha_2' = \varphi - \alpha_1'$ ist, die beiden Gleichungen

$$\sin \alpha_1 = n \sin \alpha_1'$$
$$\sin \alpha_2 = n \sin (\varphi - \alpha_1').$$

α_1 ist aus der Beobachtung im Natriumlicht bekannt; nach Elimination von α_1' lassen sich die zusammengehörigen Werte von α_2 und n bzw. λ ermitteln.

Endlich kann man auch den einfallenden und austretenden Strahl stets in derselben Richtung belassen und allein durch Drehung des Prismas die Wellenlange des auf den Empfänger fallenden Strahls verändern. Ist β der Winkel, um den das Prisma aus der Minimumlage für Natriumlicht herausgedreht ist, und bezeichnet man mit α den Einfallswinkel des Natriumlichtes, so erhalt man:

$$\sin^2 \beta = \frac{n^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \cdot \cos^2 \frac{\varphi}{2} - \cos^2 \frac{\varphi}{2} \cdot \sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2} - \cos^2 \frac{\varphi}{2} \cdot \sin^2 \alpha}$$

Hierbei bleibt der Strahl im allgemeinen nicht im Minimum der Ablenkung. Um diesen Vorteil wieder zu gewinnen, kombinierte Wadsworth[1]) mit dem Prisma einen mit diesem fest verbundenen Planspiegel, an dem die Strahlen noch eine Reflexion erleiden. Dasselbe leistet ein Prisma mit im Inneren stattfindender Reflexion.

§ 54. Korrektion der Beobachtungen.

Bei Energiemessungen im spektral zerlegten Licht ist auf folgende Punkte zu achten·

1. Reflexionsvermogen der Strahlungsempfänger. Man muß die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens der Strahlungsmesser von der Wellenlange kennen. Schwärzt man die Bolometer oder Thermosäulen nach dem von Kurlbaum[1]) (vgl. § 50) angegebenen Verfahren, läßt aber den Strom nicht nur 3, sondern 5 oder 6 Minuten wirken, so erhalt man nach Coblentz[5]) Oberflächen, die bei einer Wellenlange von 1 μ etwa 1 Proz., bei 4,4 μ etwa 1,5 Proz., bei 8,8 μ etwa 2 Proz. und bei 24 μ etwa 3,5 Proz. reflektieren.

2. Reduktion auf unendlich schmalen Spalt und Empfänger. Die Zerlegung des Spektrums durch ein Prisma geschieht unter Anwendung eines Spaltes, dessen Bild auf den Strahlenempfanger geworfen wird. Es zeichnet sich dort aber nicht

scharf ab, sondern wird zu einem Farbenband ausgezogen. Die Bilder des Spaltes, welche zu benachbarten Wellenlängen gehören, überdecken sich teilweise. Nur bei einem unendlich schmalen Spalt werden die Bilder merklich nebeneinander fallen, und man erhält ein reines Spektrum. — Bei endlicher Breite des Empfängers beobachtet man das Integral der Strahlungsenergie über einen bestimmten Wellenlängenbereich. Will man aber die Energie für den unendlich schmalen Bezirk zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ kennen, so muß außer dem Spalt auch der Empfänger unendlich schmal sein. Die Korrektion, welche man anbringen muß, um von den experimentell möglichen Verhältnissen auf den idealen Fall des unendlich schmalen Spaltes und Empfängers zu gelangen, ist zuerst von Paschen[9]) beachtet worden, nachdem sie von Runge[1]) berechnet war.

Der Spalt werde so weit geöffnet, daß das Bild einer Spektrallinie gerade die Breite a des Empfängers einnimmt. Die Mitte des Empfängers entspreche der Stelle x des Spektrums. Ferner sei in einem reinen Spektrum $f(x)$ die Intensität der Strahlung an der Stelle x, also $f(x)\,dx$ die im Spektralbereich zwischen x und $x + dx$ enthaltene Energie. In Wirklichkeit ist das Spektrum unrein und beobachtet wird die auf den Empfänger fallende Energie $F(x)$, eine Größe, die etwa durch eine Kurve als Funktion von x darstellbar ist. Die gesuchte Intensität $f(x)$ erhält man aus $F(x)$ und a durch die Beziehung

$$a f(x) = F(x) - \tfrac{1}{6} F_1(x) + \tfrac{2}{45} F_2(x) - \cdots,$$

wobei

$$F_1(x) = \tfrac{1}{2}[F(x + a) + F(x - a)] - F(x)$$

und

$$F_2(x) = \tfrac{1}{2}[F_1(x + a) + F_1(x - a)] - F_1(x) \text{ usw.}$$

3. **Dispersion des Prismas.** Erfolgt die Zerlegung durch ein Prisma, so sind weitere Reduktionen erforderlich, die bei Anwendung eines Beugungsgitters fortfallen würden. Das Brechungsverhältnis n eines Prismas nimmt, soweit es sich um normale Dispersion handelt, stets mit wachsender Wellenlänge ab; das Spektrum wird also im Bereich kurzer Wellen verhältnismäßig viel weiter ausgedehnt sein als im Bereich langer Wellen, so daß ein Strahlungsempfänger ganz bestimmter Breite je nach dem Spektralbezirk Wellenlängenbereiche verschiedenen Umfanges absorbiert. Die beobachteten Energien sind also nur dann vergleichbar, wenn man sie mit dem Brechungsindex bei der betreffenden Wellenlänge multipliziert.

4. Das Absorptionsvermögen der Prismensubstanz kann eine Quelle beträchtlicher Unsicherheit sein, zumal wenn das Prisma nicht

aus vollständig homogenem Material hergestellt ist Besonders im Gebiete langer Wellen tritt leicht eine starke Absorption ein. Sie ist zu vernachlässigen bei Kalkspat bis 1,5 μ, bei Quarz bis 2,5 μ [eine 3,5 cm dicke Quarzplatte absorbiert nach Warburg, Leithauser, Hupka, Muller[1]) 0,5 Proz. bei 2,17 μ und 1,1 Proz. bei 2,25 μ], bei Flußspat bis 6 μ, bei Steinsalz und Silvin bis 8 oder 9 μ. Auch auf das mit der Wellenlänge veranderliche Absorptions- oder Reflexionsvermogen der Linsen oder Spiegel, die bei der spektralen Zerlegung verwendet werden, ist Rucksicht zu nehmen. Ferner ist bei versilberten Spiegeln zu beachten, daß sich deren Reflexionsvermögen mit der Zeit andert

§ 55. Strahlungsmesser für lange Wellen.

Die Rubenssche Thermosaule Fur Beobachtungen im langwelligen Teile des Energiespektrums findet die Thermosaule nach Rubens[1]) vielfach Anwendung. Sie besteht aus 20 Thermoelementen Eisen-Konstantan, deren bestrahlte Lötstellen zu kleinen kreisformigen Flächen verbreitert langs einer Linie von 20 mm Lange angeordnet sind. Die nicht bestrahlten Lötstellen liegen abwechselnd zu beiden Seiten dieser Linie. Die Dicke der benutzten Drähte betragt etwa 0,1 mm, so daß ein Warmeaustausch der Lotstellen durch Wärmeleitung innerhalb des Metalls nicht in Betracht kommt Beobachtet man den thermoelektrischen Strom mit einem empfindlichen Galvanometer, so erhalt man durch eine in 10 m Entfernung von der Thermosaule aufgestellte Kerze bei 1 m Skalenabstand einen Ausschlag von 20 und mehr Skalenteilen. Diese Empfindlichkeit läßt sich mehr als verdoppeln, wenn man vor die Thermosaule einen gut reflektierenden Konus setzt, der noch einen Teil der sonst wirkungslos vorubergehenden Strahlung auf die Thermosäule wirft.

Die Rubenssche Thermosaule ist von Reinkober[1]) abgeändert und durch Einfuhrung in ein Vakuum empfindlicher gemacht worden, so daß man statt des Panzergalvanometers das bequemere Drehspulengalvanometer verwenden kann. Es kommt hierbei darauf an, die Breite der Lotstellen moglichst zu beschränken, ähnlich wie bei dem nunmehr zu besprechenden Linearbolometer.

Das Linearbolometer. Häufiger als die Thermosäule ist das Linearbolometer zur Energiemessung im ultraroten Spektrum verwendet worden. Man stellt es aus zwei schmalen gut geschwärzten und sehr dunnen Platinstreifen her, von denen der eine bestrahlt wird, während der andere, in unmittelbarer Nähe befindliche vor

jeglicher Strahlung geschützt ist und die Temperatur der Umgebung besitzt. Beide Streifen werden in benachbarte Zweige einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet. Die Widerstandsänderung des bestrahlten Streifens wird aus dem Ausschlag des Brückengalvanometers oder aus der im Galvanometerzweige auftretenden Spannung beurteilt. Ein besonderer Vorteil der schmalen Bolometerstreifen liegt darin, daß die Strahlungsempfindlichkeit beträchtlich erhöht werden kann, wenn man das Bolometer in ein Vakuum setzt. Dadurch vermeidet man nicht nur die störenden Luftströmungen, sondern man verhindert auch den Wärmeverlust des Bolometerstreifens infolge von Leitung durch das umgebende Gas, der nur wenig von der Breite des Streifens abhängt und darum im Vergleich zum Wärmegewinn durch Strahlung besonders stark bei schmalen Streifen zur Geltung kommt. Warburg, Leithäuser und Johansen[1]) fanden, daß die Strahlungsempfindlichkeit eines Bolometers, dessen Streifen 1 cm lang, 0,5 μ dick und 0,2 mm breit waren, im Vakuum 10 mal so groß war als in Luft von 5 cm Druck. Bei einem Streifen von sonst gleichen Dimensionen, aber der Breite 1 mm, wurde die Empfindlichkeit durch das Vakuum nur vervierfacht. Der durch den Bolometerzweig fließende Strom betrug dabei einige Milliampere.

Radiometer von Coblentz. Das Radiometer von Boys (s. § 49) hat Coblentz[4]) für Energiemessungen im Wärmespektrum abgeändert. Statt des einen Thermoelementes verwendet er zwei, die hintereinander geschaltet werden. Sie bestehen aus sehr dünnen (0,01 bis 0,03 mm) Streifen Wismut und Silber und sind so angeordnet, daß die bestrahlten Lötstellen in der Ebene des Spaltbildes senkrecht übereinander liegen.

Über die Empfindlichkeit der verschiedenen Strahlungsmesser hat Coblentz[1]) umfangreiche Studien angestellt. Ein sehr empfindliches Linearbolometer ist von Leimbach[1]) beschrieben worden.

§ 56. Optische Pyrometrie.

Die optische Pyrometrie macht sich die Methode der Isochromaten (§ 52) im Gebiete sichtbarer Wellen zunutze. Ihre untere Grenze liegt bei etwa $t = 600^\circ$. In tieferer Temperatur ist die Leuchtkraft der Strahler zu gering, um mit dem Auge quantitativ verfolgt werden zu können. Oberhalb 600° ist die optische Pyrometrie großer Genauigkeit fähig, da die Helligkeit des schwarzen Körpers sehr stark mit der Temperatur wächst.

Des näheren erkennt man dies nach Differentiation der Gl. (108):

$$\frac{d T_2}{T_2^2} = \frac{d T_1}{T_1^2} + \frac{\lambda}{c_2}\left[\left(\frac{d\lambda}{\lambda} - \frac{d c_2}{c_2}\right) ln\,\Phi + \frac{d\Phi}{\Phi}\right] \quad . \; . \quad (109)$$

Hieraus folgt, wenn T_1, λ und c_2 als fehlerlos betrachtet werden,

$$d T_2 = \frac{\lambda}{c_2} T_2^2 \frac{d\Phi}{\Phi}.$$

Das Intensitätsverhältnis Φ möge zu 1 Proz. richtig angenommen werden, also $\frac{d\Phi}{\Phi} = 0{,}01$. Dann erhält man für gelbes Licht ($\lambda = 0{,}59$), wenn man den Fehler in der Temperatur T_2 mit $\varDelta T$ und die Intensität der Strahlung bei dieser Temperatur unter der willkürlichen Annahme, daß sie bei $t = 600^0$ den Betrag 1 besitzt, mit J bezeichnet, bei

$t =$	700	800	1000	1200	1500	2000	3000	6000
$\varDelta T =$	0,4	0,5	0,7	0,9	1,3	2,1	4,4	16^0
$J =$	17,7	183	$6{,}55 . 10^3$	$38{,}3 . 10^3$	$1{,}46 . 10^6$	$30{,}2 . 10^6$	$802 . 10^6$	$28{,}4 . 10^9$

Bei Übung in der Photometrie kann man das Intensitätsverhältnis Φ leicht auf 1 Proz. bestimmen, besonders wenn es sich um das Gebiet mittlerer Helligkeit handelt.

Durch die Größe $\varDelta T$ ist der Fehler in der Bestimmung von T_2 aber durchaus nicht vollständig gegeben. Wesentlich in Betracht kommen noch die beiden Glieder

$$\frac{T_2^2}{T_1^2} d T_1 \quad \text{und} \quad \frac{\lambda T_2^2}{c_2} \frac{d c_2}{c_2} ln\,\Phi = (T_1 - T_2) \frac{T_2}{T_1} \frac{d c_2}{c_2}.$$

Da $T_2 > T_1$ ist, so wird der erste dieser Ausdrücke möglichst klein, wenn T_1 möglichst nahe gleich T_2 ist.

Ein Fehler in c_2 geht ebenso wie ein Fehler in T_1 um so weniger in die Messung der Temperatur T_2 ein, je näher T_1 und T_2 einander gleich. Im allgemeinen wird ein Fehler in c_2 einen beträchtlichen Einfluß besitzen. z. B. für $T_1 = 1273$, $T_2 = 1773$ und $d c_2/c_2 = 0{,}01$ etwa 7^0. Indessen besteht die Möglichkeit, den aus c_2 entspringenden Fehler jederzeit zu korrigieren, wenn man den Wert angibt, der für diese Konstante der Rechnung zugrunde gelegt ist.

Wird die Strahlung des schwarzen Körpers nicht bei einer bestimmten Wellenlänge λ, sondern bei einem breiten Spektralbereich, nämlich dem ganzen sichtbaren Gebiet beobachtet, so hat die Erfahrung ergeben, worauf Haber[1]) und Lucas[1]) hingewiesen haben, daß trotzdem die Gleichung (108 a) Anwendung finden kann. Nach Nernst[1]) besteht zwischen der in Hefnerkerzen gemessenen Hellig-

keit H eines schwarzen Korpers und seiner absoluten Temperatur T (giltig fur $T = 1450$ bis 2300^0) die Beziehung

$$T = \frac{11230}{5{,}367 - log_{10} H}.$$

Hieraus folgt $H = 1$ fur $T = 2092^0$.

Eine strenge Theorie wurde erfordern, daß

$$H = \int_0^\infty F(\lambda) E(\lambda T) d\lambda$$

ist, wobei $E(\lambda T)$ die Intensitat des schwarzen Korpers von der Tempereratur T bei der Wellenlange λ und $F(\lambda)$ die Empfindlichkeit des Auges bei der Wellenlänge λ ist. $F(\lambda)$ hangt zweifellos noch von der Intensität E ab. Wegen der Unsicherheit von $F(\lambda)$ fuhrt die direkte Integration zu keinem Resultat.

Als Meßinstrument kann im Prinzip jedes Photometer Verwendung finden, doch sind auch eine Anzahl für den speziellen Zweck konstruierter Instrumente in Gebrauch.

§ 57. Photometer von Lummer und Brodhun.

Fur genaue Messungen sehr geeignet ist das Spektralphotometer von Lummer und Brodhun[1]). Es besteht (Fig. 29) aus zwei Kollimatorrohren, deren Spalte von den beiden zu vergleichenden Lichtquellen L_1 und L_2 beleuchtet werden. Die Strahlen treffen auf einen Wurfel, der aus zwei rechtwinkeligen Prismen zusammengesetzt ist. Die Hypotenusenfläche der Prismen gliedert sich in mehrere Streifen, die teils durchlässig sind, teils total reflektieren und je nachdem von L_1 oder L_2 beleuchtet werden. Diese Streifen werden nach der Methode von Maxwell durch den Okularspalt S betrachtet und erscheinen dem Auge infolge der Zerlegung der Strahlen durch das Prisma P in einfarbigem Lichte. Die Breite der Spalte S_1 und S_2 wird so lange verändert, bis die Hypotenusenfläche der Prismen gleichmäßig hell erscheint, dann verhalten sich bei der betreffenden Wellenlänge die Strahlungsintensitäten der beiden Lichtquellen umgekehrt wie die Spaltbreiten. Differenzen in den Strahlengangen beider Lichtquellen werden unschädlich, wenn man etwa L_1 und den zugehörigen Spalt

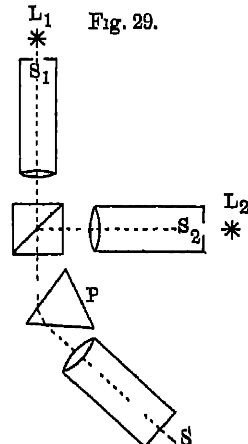


Fig. 29.

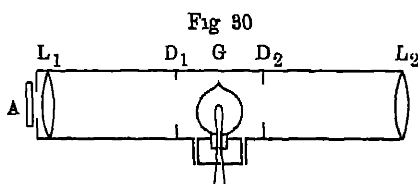
stets unverändert läßt und die zu vergleichenden Lichtquellen nacheinander an die Stelle von L_2 bringt.

Statt der Abschwächung der einen Lichtquelle durch Verengung des Spaltes wendet man viel besser einen rotierenden Sektor an, den man zwischen Strahler und Objektivspalt einschiebt. Ist φ der Winkel, den der Sektor nach Abgleichung des Photometers für den Durchgang der Strahlen frei läßt, so ist $\varphi/360^0$ das Helligkeitsverhältnis der beiden Lichtquellen. Hat man nicht den von Brodhun[1]) beschriebenen Sektor, der den Winkel während der Rotation zu verstellen erlaubt, zur Verfügung, so kann man sich mit Sektoren von annähernd richtiger Öffnung helfen, indem man die letzten Unterschiede in der Helligkeit durch Veränderung der Spaltbreiten bewirkt. Coblentz[4]) hat einen rotierenden Sektor mit diskontinuierlich veränderlichem Öffnungswinkel angegeben.

§ 58. Pyrometer von Holborn und Kurlbaum.

Ein wegen seiner Einfachheit sehr viel gebrauchtes Pyrometer ist dasjenige von Holborn und Kurlbaum[1]). Es besitzt vor dem Spektralphotometer den großen Vorzug, daß man den leuchtenden Körper direkt sieht und nicht nur eine von ihm beleuchtete Fläche.

Fig 30



Der Hauptbestandteil des Pyrometers ist eine kleine Glühlampe G (s. Fig. 30) mit beliebig veränderlicher Helligkeit. Die optische Einrichtung besteht aus der Objektiv- und Okularlinse L_2 und L_1, zwei Diaphragmen D_1 und D_2, sowie einem farbigen Absorptionsglase A. Das Instrument richtet man auf den Gegenstand, dessen Temperatur man messen will. Die Linsen stellt man so ein, daß ein Bild des strahlenden Objekts am Ort der Glühlampe G entsteht, und daß das vor A befindliche Auge gleichzeitig den Faden der Glühlampe und das Objekt scharf sieht. Dann reguliert man die Stromstärke der Lampe bis die hellste Spitze des Glühfadens gerade auf dem gleich hellen Hintergrunde zu verschwinden scheint. Die dunklen Enden des Fadens weisen deutlich auf die Stelle hin, der sich die Aufmerksamkeit des Beobachters zuwenden muß.

Burgess[3]) hat die Glühlampe in das Huyghensche Okular eines Mikroskops eingebaut und auf diese Weise ein „Mikropyrometer" konstruiert, das z. B. Schmelzpunktsbeobachtungen sehr ge-

ringer Proben ermöglicht, die auf einem glühenden Platinstreifen geheizt werden.

Man vergleicht zunächst die Helligkeit der Glühlampe bei verschiedener Strombelastung mit der Helligkeit eines schwarzen Körpers derart, daß man für jede Stromstärke der Lampe die Temperatur eines schwarzen Körpers gleicher Helligkeit interpolieren kann. Ist dies geschehen, so kann man die „schwarze Temperatur“ (§ 63) eines beliebigen Strahlers bestimmen, indem man die Lampe durch Regulierung ihrer Stromstärke auf die Helligkeit des Strahlers bringt und die zugehörige Temperatur des schwarzen Körpers aus einer Kurve bzw. Formel entnimmt. Der Einfluß von Absorption und Reflexion in dem optischen Apparat kommt nicht in Betracht.

Bei dem Mikropyrometer erfolgt die Eichung der Lampe besser mit bekannten Schmelzpunkten als mit einem schwarzen Körper.

Die Beziehung zwischen der Stromstärke i der Glühlampe und der Temperatur des schwarzen Körpers gleicher Helligkeit ist meist gut quadratisch und, wenn man Lampen mit Kohlefaden verwendet, wenig von der Wellenlänge abhängig (näheres darüber s. § 59). Es genügt dann also eine Eichung der Lampe bei drei Temperaturen. Nach v. Pirani und Alfr. Meyer[2]) kann man bei Lampen mit langen Fäden mit Vorteil auch eine Formel der Gestalt

$$\log i = a + b \log T$$

verwenden, die zur Bestimmung der Konstanten a und b nur eine Eichung bei zwei Temperaturen erfordert. Über $t = 1500^0$ hinaus darf man die Glühlampen nicht verwenden, da sonst die Beziehung zwischen Helligkeit und Stromstärke starke Änderungen erleidet. Geringe zeitliche Änderungen treten bei allen Lampen auf. Man kann sie in engen Grenzen halten, wenn man die Lampen vor dem Gebrauch altert, d. h. einige Stunden bei etwa 1900^0 brennen läßt. Zum Teil haben die Änderungen ihren Grund in der Zerstäubung des Fadens, wodurch nicht nur dessen Widerstand, sondern auch die Durchlässigkeit der Glashülle beeinträchtigt wird.

Die Verzerrung des optischen Bildes durch das Glas der Glühlampe ist gering und beeinträchtigt die Meßgenauigkeit nicht merklich, wenn man die Lampe bei allen Beobachtungen möglichst in derselben Weise in das Pyrometer einsetzt. Lampen, welche in der Visierrichtung einen Reflex des glühenden Fadens von der Innenwandung der Glashülle ergeben, sind zu verwerfen.

Die Genauigkeit des Pyrometers beträgt unter günstigen Umständen bei $t = 1000^0$ etwa 1^0, bei $t = 1500^0$ etwa 3^0. Es ist brauchbar bis herab zu 650^0.

Lichtschwachung. Um auch oberhalb 1500° die Temperaturmessung mit dem optischen Pyrometer zu ermoglichen, muß man die Intensitat des Strahlers, der man das ungeschutzte Auge ohnehin nicht aussetzen kann, um einen meßbaren Betrag abschwächen. Am zuverlassigsten geschieht dies durch den bereits erwahnten rotierenden Sektor von Brodhun[1]), durch den Strahlen aller Wellenlangen gleich stark geschwacht werden. Indessen ist bei dem optischen Pyrometer eine Abgleichung der Schwächung nicht nötig; sie kann darum auf sehr viel einfachere Weise durch Reflexion des Lichtes an Glasflachen oder durch dunkle Absorptionsglaser, sogenannte Rauchglaser (Glas 444^{III} und F 3815 von Schott und Genossen) bewirkt werden. Allerdings werden auf diese Weise die Intensitaten verschiedener Wellenlängen verschieden stark geschwächt. Die Durchlässigkeit der Rauchglaser ist wenig gleichmaßig und nimmt besonders im Rot stark zu. Dadurch entstehen, wenn man nicht bei reinen Spektralfarben beobachtet, gewisse Schwierigkeiten (s Lichtfilter).

Der Betrag der Lichtschwachung kann mit Hilfe der Strahlungsgesetze durch das Pyrometer selbst gemessen werden. Dies geschieht auf folgende Weise: Man heizt einen schwarzen Korper auf eine Temperatur T_1 (etwa 1773°, also $t_1 = 1500$), die noch direkt mit dem Pyrometer beobachtet werden kann. Dann schaltet man zwischen Strahler und Pyrometerlampe die Lichtschwächung ein und findet nun mit dem zuvor geeichten Pyrometer infolge der viel geringeren Intensitat eine tiefere Temperatur T_2 (etwa $= 1273$, also $t = 1000^0$). Hat die Beobachtung bei der Wellenlänge λ stattgefunden, so erhält man für das Verhaltnis der beiden beobachteten Intensitäten E_1/E_2, das der gesuchten Schwächung Z gleichzusetzen ist, nach Gl. (108)

$$ln Z = \frac{c_2}{\lambda}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad \dots\dots\dots \quad (110)$$

oder

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{\lambda}{c_2} ln Z = Z',$$

also eine Große, welche zwar von der Wellenlange, aber nicht von der Temperatur abhängt. In dem angeführten Zahlenbeispiel besitzt Z' den Wert 0,0002215. Mit einer derartigen Lichtschwächung kann man, wenn angenommen wird, daß die Messung in gelbem Lichte stattfindet, die Intensität J auf

$$\frac{1}{Z} J = \frac{1}{223} J$$

herabsetzen. Dasselbe Rauchglas, welches den Übergang von $t = 1500$ auf $t = 1000$ ermöglicht, reduziert die Helligkeit eines schwarzen Körpers der Temperatur $t = 2647^0$ auf die Helligkeit eines schwarzen Körpers von $t = 1500^0$. Der Meßbereich kann also auf diese Weise erheblich ausgedehnt und durch mehrere getrennt geeichte, aber bei der Messung hintereinander geschaltete Rauchgläser beliebig erweitert werden.

Für die so ungeheuere Helligkeit der Sonne hat Kurlbaum [1]) ein anderes Verfahren zur Abschwächung angewendet. Er beobachtete mit dem Pyrometer die Helligkeit eines möglichst gut diffus reflektierenden weißen Schirmes aus Magnesiumoxyd, der durch schräg (45⁰) auffallende Sonnenstrahlen beleuchtet wurde. Das Reflexionsvermögen R des Schirmes betrug 0,870. Die Schwächung Z ist in diesem Falle ausdrückbar durch den Radius r_1 der Erdbahn und den Radius r_2 der Sonne, und zwar ist $\frac{1}{Z} = \frac{r_2^2}{r_1^2} \cdot R \cdot \cos 45^0$, oder, wenn man mit α den Winkel bezeichnet, unter dem uns der Halbmesser der Sonnenscheibe erscheint, so ist

$$\frac{1}{Z} = R \cos 45^0 \sin^2 \alpha.$$

α ist etwa 15′, also erhält man $Z = 85400$. Mit einer solchen Lichtschwächung gelingt es ohne weiteres, die Helligkeit der Sonne, deren schwarze Temperatur zu $t = 6000^0$ angenommen sei, im gelben Lichte auf die Helligkeit eines schwarzen Körpers von $t = 1330^0$ zu reduzieren.

Lichtfilter. Durch ein farbiges Lichtfilter (Absorptionsglas A in Fig. 30) ist die Wellenlänge λ niemals scharf bestimmt; es wird vielmehr durch das Absorptionsglas ein mehr oder weniger breiter Bezirk aus dem Spektrum ausgeschnitten, und innerhalb dieses Bezirkes wechselt die Durchlässigkeit des Filters von Wellenlänge zu Wellenlänge. Die hindurchgelassene Strahlung besitzt ein Intensitätsmaximum. Diejenige Wellenlänge, welche dem Schwerpunkt der Energiefläche (begrenzt durch die Intensitätskurve und die Abszissenachse, auf der die Wellenlängen aufgetragen werden) des hindurchgelassenen Lichtes zugehört, wird die wirksame Wellenlänge des Filters genannt. Diese Wellenlänge ist nicht nur von der Empfindlichkeitskurve des Auges, sondern auch von der Intensitätskurve des Strahlers, welche je nach dessen Emissionsvermögen und Temperatur wechselt, abhängig. Die Absorptionswellenlänge eines Lichtfilters ist also, worauf zuerst der Verfasser [2]) hingewiesen hat, keineswegs

konstant. Dadurch entsteht eine Unsicherheit in der Temperaturmessung. Aus Gleichung (108) folgt

$$d T_2 = \frac{T_2}{T_1} (T_2 - T_1) \frac{d\lambda}{\lambda}.$$

Ist T_1 die Temperatur des Goldschmelzpunktes und

$$T_2 = T_1 + 500^0,$$

so hat man

$$d T_2 = 687 \frac{d\lambda}{\lambda}.$$

Es wurde also T_2 um etwa 7° fehlerhaft sein, wenn sich die wirksame Wellenlange um 1 Proz. verschiebt, während die Temperatur des Strahlers von $T = 1340$ bis 1840° steigt.

Welche wesentliche Rolle die Farbenempfindlichkeit des Auges spielt, tritt deutlich bei dem vielfach verwendeten roten Kupferoxydulglase [Schott und Genossen, Nr. 2745; s. auch Zsigmondy[1]) und Grebe[1])] hervor. Seine Durchlässigkeit (Verhältnis der hindurchgelassenen zur auffallenden Intensität) ist im Gelb bei $\lambda = 0{,}60\,\mu$ sehr gering. Von da ab nimmt sie mit wachsender Wellenlänge bis an die Grenze des sichtbaren Lichtes ständig zu. Dem Auge aber erscheint das Glas in einer ganz bestimmten roten Farbe mit einem Intensitätsmaximum bei etwa $0{,}64\,\mu$. Es hat sich bei dem optischen Pyrometer gut bewahrt und ruft nie den Eindruck hervor, daß der Faden der Glühlampe in einer etwas anderen Farbe erscheint als der Strahler, auch dann nicht, wenn beide verschiedene Emmissionskurven besitzen. Dies ist leicht bei grünen und blauen Gläsern der Fall und wirkt dann sehr störend. M. v. Pirani[3]) hat einige Lichtfilter auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Besonders geeignet fand er die Gelatinefilter δ (gelbgrün) und s'' (grün) von Wratten und Wainwright in Croyden (Surrey). Beobachtet man einen schwarzen Korper von 1000° und dann einen solchen von 4000° absoluter Temperatur, so verschiebt sich die wirksame Wellenlänge von $\lambda = 0{,}577$ bis 0,572 bei dem gelbgrünen, und von $\lambda = 0{,}542$ bis $0{,}537\,\mu$ bei dem grünen Filter. Recht brauchbar ist auch das Rotglas Nr. F 4512 von Schott und Genossen, dessen Wellenlänge unter den gleichen Umständen von $\lambda = 0{,}672$ bis $0{,}653\,\mu$ wandert. Als Filter für blaues Licht wird die Kombination des Gelatinefilters θ (blau) mit dem Schottschen Grunglase Nr. F 4930 empfohlen.

Bei dem optischen Pyrometer schaltet man im Falle größerer Lichtintensität bisweilen zwei Absorptionsgläser gleicher Farbe hintereinander. Dadurch tritt aber wieder eine Verschiebung der

Wellenlänge ein. In noch stärkerem Maße ist dies im allgemeinen der Fall, wenn die Helligkeit über diejenige eines schwarzen Körpers von 1500° steigt und man zur Schwächung des Lichtes ein Rauchglas verwendet. Die Durchlässigkeit der Rauchgläser 444^{III} und F 3815 von Schott und Genossen ist im Rot und Blau stark veränderlich, und nur im mittleren Gebiet des sichtbaren Spektrums wenig von der Wellenlänge abhängig. Daher tritt auch durch diese Rauchgläser keine merkliche Wellenlängenverschiebung bei den Filtern δ und ε'' ein. Das gleiche gilt annähernd auch von dem kombinierten Blaufilter, da dessen Maximum der Durchlässigkeit sehr schmal ist. Bei dem Rotglas F 4512 ist der Umstand günstig, daß das Rauchglas die Wellenlänge zu vergrößern, die steigende Temperatur des schwarzen Körpers sie aber zu verkleinern strebt, so daß sich beide Wirkungen zum Teil aufheben.

Für geringe Intensitäten verwendet man oft gar keine Lichtfilter, da sonst die Helligkeit für die Beobachtung zu gering wird. Von Interesse ist es, auch in diesem Falle die wirksame Wellenlänge zu kennen. v. Pirani[3]) ermittelt sie für einen schwarzen Körper von 1000° absoluter Temperatur zu 0,62 μ. Eine etwas kürzere Wellenlänge $\lambda = 0{,}56\,\mu$ kann man mittels des stark durchlässigen Gelatinefilters Nr. 66 erhalten. Die anderen erwähnten Filter sind weniger leicht durchlässig und erst oberhalb $T = 1150^0$ brauchbar.

§ 59. Spektralpyrometer.

Die Schwierigkeiten, welche durch unsichere Definition der Wellenlänge λ auftreten, sind bei dem Spektralpyrometer von Henning[2]) vermieden. Bei diesem Instrument wird das Licht durch ein Prisma zerlegt; im übrigen ist es nach dem Prinzip des Pyrometers von Holborn und Kurlbaum eingerichtet. Mit ihm besitzt es den Vorteil, ein deutliches Bild des Objektes zu liefern. Die spektrale Zerlegung macht es aber lichtschwächer und darum erst von etwa $t = 1000^0$ an brauchbar, wenn man nicht die Reinheit der Farbe der größeren Helligkeit wegen aufopfert.

Der dem Strahler zugewendete Teil des Spektralpyrometers (Fig. 31) mit der Objektiv- und Okularlinse L_4 und L_3 sowie der Glühlampe G entspricht ganz dem Instrument von Holborn und Kurlbaum. Bei R können Rauchglasschwächungen in den Strahlengang eingeführt werden. Hinter L_3 tritt das Licht durch einen verstellbaren Spalt E und eine Blende B, sodann durch das Kollimatorrohr K, das total reflektierende Abbesche Flintglasprisma P (durch den Hebelarm H bei M und N mikrometrisch drehbar) und

das Fernrohr F mit dem **Maxwellschen** Okularspalt D. Bei richtiger Justierung sieht hier das normalsichtige Auge deutlich den Strahler und den Bügel der Glühlampe, und zwar beides in einer ganz bestimmten Spektralfarbe, deren Reinheit wesentlich durch die Breite des Spaltes E bedingt ist. — Die Optik des Apparates ist so

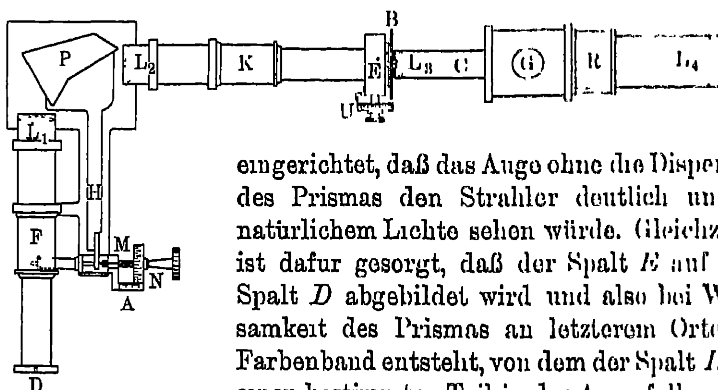


Fig. 81.

eingerichtet, daß das Auge ohne die Dispersion des Prismas den Strahler deutlich und in natürlichem Lichte sehen würde. Gleichzeitig ist dafür gesorgt, daß der Spalt E auf dem Spalt D abgebildet wird und also bei Wirksamkeit des Prismas an letzterem Orte ein Farbenband entsteht, von dem der Spalt D nur einen bestimmten Teil in das Auge fallen läßt.

Die Eichung der Glühlampe, d. h. die Beziehung zwischen ihrer Stromstärke und der Temperatur des schwarzen Körpers muß man für jede Wellenlänge kennen, bei der beobachtet werden soll; dies ist um so notwendiger, wenn man statt der Kohlefadenlampen Metallfadenlampen (Wolfram, Tantal, Osmium) verwendet, deren Fäden viel gleichmäßiger glühen, aber dafür merklich selektiv strahlen. Das Eichungsverfahren läßt sich indessen sehr abkürzen. Wie Versuche gezeigt haben, genügt es nämlich, nur bei einer Wellenlänge λ die Temperatur T des schwarzen Körpers als Funktion der Stromstärke darzustellen und außerdem für irgend eine konstant gehaltene Temperatur T des schwarzen Körpers bei jeder der anderen Wellenlängen λ_1, λ_2 usw. die Temperaturen T_1, T_2 usw. zu bestimmen, welche sich zufolge der Eichung bei der Wellenlänge λ aus dem Lampenstrom ergeben. Es sind dann die Größen

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} = \theta_1; \quad \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} = \theta_2$$

usw. unabhängig von der Temperatur und es läßt sich also die für λ_1 abgelesene Temperatur T_1 sehr leicht auf die Temperatur T des schwarzen Körpers gleicher Helligkeit umrechnen. Diese einfachen, empirisch ermittelten Beziehungen ergeben sich rein theoretisch, wenn man annimmt, daß das Emissionsvermögen des Glühlampenfadens im sichtbaren Spektrum unabhängig von der Temperatur ist.

§ 60. Das Pyrometer von Le Chatelier.

Im Gegensatz zu den soeben beschriebenen Instrumenten besitzen die Pyrometer von Le Chatelier[2]) und Wanner[1]) Vergleichslampen konstanter Helligkeit. Dasjenige von Le Chatelier ist das alteste brauchbare optische Pyrometer. Ähnlich wie bei dem Spektralphotometer von Lummer u. Brodhun (§ 57) erscheinen im Gesichtsfeld dieses Instrumentes zwei Flachen nebeneinander, von denen die eine durch die Vergleichslampe, die andere durch das strahlende Objekt beleuchtet wird. Die Wellenlange, bei der die Beobachtung stattfinden soll, wird durch ein farbiges Glas vor dem Okular bestimmt. Eine der beiden Lichtquellen wird durch Absorptionsglaser oder Irisblende mit ablesbarer Verstellung so lange abgeschwacht, bis beide Flachen gleich hell sind. Ist bei einer ganz bestimmten Abschwachung A_0 die Intensität E_0 und gehört zur Intensitat E_0 die Temperatur T_0 eines schwarzen Körpers, so findet man die zu A_1 bzw. E_1 gehörige Temperatur T_1 nach der Gleichung (108):

$$ln \frac{A_1}{A_0} = ln \frac{E_1}{E_0} = \frac{c_2}{\lambda}\left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right].$$

Féry[3]) hat das Le Chateliersche Instrument in mehrfacher Hinsicht verbessert und die Irisblende durch zwei verschiebbare Keile aus dunkelm Glas ersetzt, die gleichwertig mit einer absorbierenden Scheibe variabler Dicke sind. Bezeichnet man mit D die Dicke der Scheibe und mit $\varkappa$ ihren Absorptionskoeffizienten, so ist ganz allgemein die Absorption A, d. h. das Verhaltnis des auffallenden zum hindurchgelassenen Licht, proportional $e^{+\varkappa D}$ und also

$$ln \frac{A_1}{A_0} = \varkappa (D_1 - D_0).$$

Somit hat man, wenn C_1 und C_2 zwei Konstante bezeichnen, einfach

$$\frac{1}{T} = C_1 - C_2 D \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (111)$$

Die Konstanten werden durch Eichung bei zwei Temperaturen bestimmt. Die Empfindlichkeit des Instrumentes nimmt mit dem Quadrat der Temperatur T ab, da

$$\frac{dT}{dD} = -C_2 T^2 \text{ ist.}$$

§ 61. Pyrometer von Wanner[1, 2]).

Die Optik dieses Pyrometers ist dem Königschen Spektralphotometer nachgebildet. Es wird die strahlende Flache unbekannter Temperatur mit einer beleuchteten Mattglasscheibe verglichen, deren

Licht von einer kleinen Glühlampe (4 Volt) stammt. Beide Strahlenbündel fallen durch ein geradsichtiges Polarisationsprisma. Jedes von ihnen wird dadurch in ein Farbenband und in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen zerlegt. Durch Ausblendung eines schmalen Wellenlängenbereiches (meist rote Wasserstofflinie $\lambda = 0{,}656\ \mu$) und Fortschaffung je eines der polarisierten Teilstrahlen wird das ganze Gesichtsfeld von Licht gleicher Farbe erhellt, das aber für beide Hälften des Feldes entgegengesetzten Polarisationszustand hat und von verschiedenen, nämlich den beiden zu vergleichenden, Lichtquellen stammt. Durch Drehen eines Analysators, der über einer Winkelteilung beweglich ist, kann man beide Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit einstellen.

Fig. 32.

OA und OB (Fig. 32) seien die Amplituden und die Polarisationsrichtungen der beiden Lichtstrahlen vor dem Analysator. Dreht man den Analysator um den Winkel φ_1 aus der Richtung OA heraus, so haben die in das Gesichtsfeld gelangenden beiden Strahlen die Amplituden $OA\cos\varphi_1$ und $OB\sin\varphi_1$. Nennt man ihre Intensitäten vor dem Analysator E_1 und E_0, hinter dem Analysator E_1' und E_0', so ist also, da die Intensität dem Quadrat der Amplitude proportional ist,

$$\frac{E_0'}{E_1'} = \frac{E_0}{E_1} tg^2\varphi_1,$$

oder, wenn φ_1 so eingestellt ist, daß $E_1' = E_0'$,

$$\frac{E_1}{E_0} = tg^2\varphi_1.$$

Die Nullstellung des Analysators findet man leicht aus der maximalen Helligkeit der einen Hälfte bzw. der maximalen Dunkelheit der anderen Hälfte des Gesichtsfeldes. Ist E_0 die unveränderliche Intensität der Mattglasscheibe und ersetzt man die Intensität E_1 durch eine andere E, während bei dem Winkel φ beide Flächen gleiche Helligkeit besitzen, so erhält man

$$\frac{E}{E_0} = tg^2\varphi.$$

Also unter Elimination von E_0

$$\frac{E}{E_1} = \frac{tg^2\varphi}{tg^2\varphi_1} \quad \text{. . . . .} \quad (112)$$

Sind die Strahler, deren Intensitäten durch diese Gleichung in Beziehung gesetzt werden, schwarze Körper der Temperatur T bzw. T_1, so ist nach Gleichung (108)

$$2\,ln\,tg\,\varphi - 2\,ln\,tg\,\varphi_1 = \frac{c_2}{\lambda}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right]$$

oder

$$ln\,tg\,\varphi = a - b\,\frac{1}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (112\text{a})$$

Die Konstanten a und b dieser Gleichung, von denen übrigens

$$b = \frac{1}{2}\,\frac{c_2}{\lambda}$$

ist, können durch Beobachtung zweier bekannter Temperaturen T bestimmt werden. Ist dies geschehen, kann man zu jedem Winkel φ die zugehörige Temperatur eines schwarzen Körpers berechnen.

Durch Differentiation der Gleichung (112a) findet man die Empfindlichkeit des Pyrometers zu

$$\frac{d\,\varphi}{d\,T} = \frac{b\,sin\,\varphi\,.\,cos\,\varphi}{T^2}.$$

Der günstigste Fall tritt ein, wenn $\varphi = 45^0$ ist; diesem Winkel ordnet man etwa die Temperatur 1200° zu. Ohne Lichtschwächung kann man dann bis etwa 1650° beobachten, einem Winkel von 80° entsprechend. Für größere Winkel wird die Einstellung zu ungenau. Die Meßgenauigkeit des Wannerschen Pyrometers ist etwa die gleiche wie bei dem Instrument von Holborn und Kurlbaum.

Wesentlich ist, daß die Vergleichsglühlampe, deren Stromstärke man stets auf der gleichen Höhe hält, immer die gleiche Intensität E_0 besitzt, da sonst diese Größe nicht, wie es in der Rechnung geschehen ist, eliminiert werden kann. Deshalb ist es notwendig, das Pyrometer durch Beobachtung einer konstanten Lichtquelle von Zeit zu Zeit zu prüfen. Sehr geeignet ist dafür eine Amylacetatlampe (Hefnerlampe) konstanter Flammenhöhe [s. z. B. Liebenthal[1])]. Hat sich die Glühlampe geändert, so verschiebt man den Normalwert ihrer Stromstärke, damit die Intensität E_0 wieder die ursprüngliche wird.

Die Anwendung des Wanner-Pyrometers führt zu fehlerhaften Resultaten, wenn man nicht senkrecht auf die glühenden Flächen visiert. Bei kleineren Winkeln nämlich emittieren diese fast stets polarisiertes Licht. Für Temperaturen unterhalb 900° ist das Instrument nicht brauchbar, da die Polarisationseinrichtung dann die Intensität zu stark schwächt. Will man tiefere Temperaturen messen,

so muß man das Pyrometer abändern [Wanner[2]]. Da in diesem Falle nur Strahler gemessen werden, deren Helligkeit geringer ist, als diejenige der Mattglasscheibe, so kann allein durch Schwächung der Vergleichslichtquelle eine gleichmäßige Helligkeit des Gesichtsfeldes erzielt werden. Man polarisiert darum nur das Licht der Vergleichslampe, nicht aber dasjenige des Strahlers. Zur weiteren Erhöhung der Lichtstärke bestimmt man die Wellenlänge nicht durch spektrale Zerlegung, sondern durch ein (rotes) Absorptionsglas.

Über die Handhabung des Wannerschen Pyrometers s. auch Nernst und v. Wartenberg[1]). Nach den Beobachtungen dieser Autoren muß man bei genauen Messungen die Winkel φ noch mit einer empirisch zu bestimmenden Konstanten, die nahe 1 ist, multiplizieren.

§ 62. Prüfung der Strahlungsgesetze und Bestimmung ihrer Konstanten.

Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz. Das Gesetz der Gesamtstrahlung wurde zuerst von Lummer und Pringsheim[1]) zwischen 100 und 1260° einer Prüfung unterzogen. Sie erzielten die höheren Temperaturen durch Gasheizung und maßen sie mit einem von Holborn und Wien[1,2]) an das Luftthermometer angeschlossenen Thermoelement. Unter diesen Versuchsbedingungen, die der damaligen Zeit durchaus entsprachen, aber heute als veraltet angesehen werden müssen, fanden sie die Gesamtstrahlung bis auf einige Prozent genau der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional. Dasselbe Ergebnis fanden auch Lummer und Kurlbaum[2]) mit einem elektrisch geheizten schwarzen Körper zwischen $t = 220$ und $t = 1210$. Durch spätere Umrechnung [Lummer und Pringsheim[5])] der thermoelektrischen Kraft auf die Temperaturskala von Holborn und Day[2,3]) wurde der Anschluß der Beobachtungen an das Gesetz noch verbessert.

Die ausführlichste Prüfung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes ist von Valentiner[1]) ausgeführt worden. Er benutzte fünf verschiedene schwarze Körper, von denen zwei mit Wasser- bzw. Schwefeldampf und drei auf elektrischem Wege bis 1560° geheizt wurden. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen, das zuvor von Holborn und Valentiner[1]) bis 1600° an das Stickstoffthermometer angeschlossen war. Die Strahlungskonstante σ (Gl. 89 a), ausgedrückt in Kalorien pro Sekunde und bezogen auf die Flächeneinheit des Strahlers, ergab sich bei dem schwarzen Körper mit Wasser-

dampfheizung zu $1{,}29 \cdot 10^{-12}$, bei dem Schwefelkörper zu $1{,}26 \cdot 10^{-12}$, während der größte der elektrisch geheizten Körper, der aus Marquardtscher Masse hergestellt war, unabhängig von der Temperatur zwischen 830 und 1430° den Wert $1{,}29 \cdot 10^{-12}$ lieferte. Ein kleiner Korper aus Magnesia ergab zwischen 910 und 1560° ebenfalls einen auf etwa $\pm$ 1 Proz. konstanten Wert für σ, der aber infolge geringerer Schwärze des Strahlers kleiner ausfiel: $1{,}17 \cdot 10^{-12}$. Der dritte elektrisch geheizte Korper hatte dieselben kleineren Dimensionen und bestand aus Marquardtscher Masse Mit ihm wurde zwischen 870 und 1420° $\sigma = 1{,}19 \cdot 10^{-12}$ gefunden. Die einzelnen Beobachtungen dieser Reihe schwanken $\pm$ 2 Proz um den Mittelwert und scheinen mit wachsender Temperatur ein wenig abzunehmen.

Die von Valentiner zugrunde gelegte Temperaturskala ist oberhalb 100° nicht allgemein angenommen worden. In neuerer Zeit werden die gasthermometrischen Messungen von Day und Sosman[1]), die ähnlich wie diejenigen von Holborn und Valentiner[1]), und auch bis etwa 1600°, ausgeführt wurden, diesen letzteren vorgezogen. Bis 1150° stimmen beide Skalen völlig überein, aber bei 1560° liefert diejenige der amerikanischen Forscher eine um 24° tiefere Temperatur als sie Holborn und Valentiner fanden Legte man diese neuere Skala den Strahlungsmessungen von Valentiner zugrunde, so müßte man die von ihm bei 1430 bzw. 1560° berechnete Konstante σ um 3,5 bzw. 5,5 Proz. erhöhen und die Beobachtungen würden nunmehr entgegen dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz eine ausgesprochene Abhängigkeit der Größe σ von der Temperatur ergeben. Ein solches Resultat ist von der Hand zu weisen. Man kann also nur schließen, daß die Valentinerschen Beobachtungen mit der Skala von Holborn und Valentiner in Einklang stehen, aber der Skala von Day und Sosman widersprechen.

Die Konstante σ. Die Strahlungskonstante σ ist unter Annahme strenger Gültigkeit des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes häufig beobachtet worden. Sie läßt sich allein aus den thermometrischen Fundamentalpunkten ermitteln, wenn man einen schwarzen Körper von 100° gegen einen solchen von 0° strahlen läßt und die dabei übergeführte Energie beobachtet. Wenn man das Bolometer selbst nicht auf 0° bringen kann, so setzt man es abwechselnd einem schwarzen Körper von 100 und 0° aus oder man bestimmt die Temperatur des Bolometers und des Strahlers durch geeichte Thermometer. In den letzten Jahren ist die Konstante σ sehr häufig gemessen worden. Es fand, wenn man die Energie in Watt pro Quadratzentimeter der strahlenden Fläche ausdrückt:

Kurlbaum[2,7] .	$\sigma = 5{,}45 \cdot 10^{-12}$	Shakespear[1] . .	$\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-12}$
Féry[5] . .	6,30	Gerlach[1,8] . .	5,90
Bauer und Moulin[1]	5,30	Puccianti[1] .	5,96
Valentiner[1,2] .	5,58	Westphal[1,2] .	5,57
Féry und Drecq[1]	6,51	Keene[1] . .	5,89

Die Methoden, welche die verschiedenen Forscher zur Bestimmung von σ benutzt haben, sind im wesentlichen aus den (§ 49, 50, 51) beschriebenen Anordnungen zur Messung der Gesamtstrahlung ersichtlich. Einen hiervon abweichenden Weg hat Shakespear eingeschlagen, der unter Einführung verschiedener Verbesserungen auch von Westphal verfolgt wurde. Diese Autoren ließen einen elektrisch geheizten Kupferblock, dessen Emissionsvermögen zunächst durch Polieren auf den Betrag E_2, sodann durch Schwärzen auf den Betrag E_1 gebracht ist, bei der Temperatur T (etwa 100°) gegen eine geschwärzte Wand von Zimmertemperatur T_0 strahlen. Nennt man F die Oberfläche des strahlenden Körpers und W_1 und W_2 die in beiden Fällen aufgewendete elektrische Energie, so erhält man

$$\sigma = \frac{W_1 - W_2}{F(E_1 - E_2)(T^4 - T_0^4)}$$

Es wird hierbei nur die sehr wahrscheinliche Annahme gemacht, daß der polierte und geschwärzte Körper gleichviel Wärme durch Leitung und Konvektion verlieren und nur ihr Wärmeverlust durch Strahlung verschieden ist. Das Emissionsvermögen E_1 und E_2 ist schwierig zu bestimmen. Man findet es durch Vergleich der strahlenden Oberfläche mit einem kleinen strahlenden Hohlraum gleicher Temperatur, so daß also auch bei dieser Methode Bolometer oder Thermosäule nicht vermieden werden können.

Sehr auffallend sind die hohen Werte für σ, die Féry allein und in Gemeinschaft mit Drecq fand. Zur Erklärung dieses Resultates vertreten die französischen Forscher die Ansicht, daß das Platinschwarz der Bolometer entgegen den Messungen Kurlbaums (§ 50) etwa 18 Proz. reflektiert [vgl. auch Féry[5])]. Sie halten diese Behauptung, die durch die Messungen keines der späteren Beobachter bestätigt ist, auch neuerdings noch aufrecht [Féry und Drecq[2])].

Die verschiedenen, für σ beobachteten Werte schwanken zwischen 6,5 und $5{,}3 \cdot 10^{-12}$. Den zuverlässigsten Messungen entsprechend, liegt die richtige Zahl in der Nähe von $5{,}6 \cdot 10^{-12}$. Wird die Genauigkeit dieses Wertes zu 2 Proz. veranschlagt, so ist also die aus der Gesamtstrahlung ermittelte absolute Temperatur T auf $\frac{1}{2}$ Proz. sicher, d. h. bei $t = 1000$ bzw. 2000 bzw. 6000° auf 6 bzw. 11 bzw. 31°. Für Temperaturmessungen unter 1500° wird das Gesetz

der Gesamtstrahlung wegen zu geringer Empfindlichkeit kaum in Betracht kommen. Seine hauptsächliche Bedeutung liegt darin, daß es mit verhältnismäßig großer Genauigkeit bei sehr hohen Temperaturen angewendet werden kann.

Das Wiensche Verschiebungsgesetz. Die aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz abgeleiteten Folgerungen [Gl. (94) und (95)]

$$\lambda_m T = const \quad \text{und} \quad E_m = const\, T^5$$

sind bisher von allen Beobachtern, die diese Gesetze geprüft haben, bestätigt worden.

Dies ist geschehen z. B. von Paschen[8]). Zwischen $t = 600$ und 1300^0 fand er $\lambda_m T = 2921$.

Die sehr genauen und umfangreichen Messungen von Lummer und Pringsheim[5,9]) lieferten im Mittel $\lambda_m T = 2940$. Diese Beobachtungen erstreckten sich von $t = 350$ bis 1380^0. Bei der höchsten Temperatur, die durch Extrapolation der elektromotorischen Kraft eines Thermoelementes nach der Skala von Holborn und Day bestimmt wurde, ergab sich die Konstante für $\lambda_m T$ sowohl wie diejenige für $E_m T^{-5}$ ein wenig abweichend von den bei tieferer Temperatur ermittelten. Diese Abweichungen verschwinden fast, wenn man oberhalb 1200^0 die Temperaturskala von Day und Sosman zugrunde legt.

Bei den Beobachtungen von Lummer und Pringsheim ist die Dispersion der Strahlen durch ein Flußspatprisma erzielt. Mit einem gleichen Prisma fanden Warburg, Leithäuser, Hupka, Müller[1]) bei der Temperatur des Goldschmelzpunktes $\lambda_m T = 2923$, während sich unter sonst gleicher Anordnung mit einem Quarzprisma, das aus verschiedenen Gründen für das einwandfreiere gehalten werden muß, $\lambda_m T = 2888$ ergab.

Die Konstante c_2. Die Konstante c_2 des Planckschen Strahlungsgesetzes kann zunächst nach der Methode der Isothermen (§ 52) mit Hilfe von Gleichung (101) abgeleitet werden, derzufolge $c_2 = 4{,}965\, \lambda_m T$ ist. Aus den soeben angeführten Werten von $\lambda_m T$ erhält man dann folgende Werte von c_2:

nach	Paschen	14500	Flußspatprisma
„	Lummer, Pringsheim	14600	Flußspatprisma
„	Warburg usw.	14510	Flußspatprisma
„	„ „	14340	Quarzprisma.

Die wichtigsten Bestimmungen der Konstanten c_2 sind indessen nach der Methode der Isochromaten (§ 52) gewonnen, indem man nach Gleichung (108)

$$c_2 = \lambda \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\, ln\, \Phi \text{ setzt.}$$

Lummer und Pringsheim[6]) bestimmten T_1 und T_2 mit Hilfe eines Thermoelementes (Eichung von Holborn und Day) und beobachteten zwischen $\lambda = 0{,}504$ und $\lambda = 0{,}641\,\mu$ sowie zwischen $t = 800$ und $t = 1430^0$. Im Mittel ergab sich $c_2 = 14580$.

Wanner[2]) fand nach der gleichen Methode fur λ zwischen 0,486 und 0,653 μ und fur $t = 700$ bis 1300^0 als Mittel der einwandfreiesten Beobachtungen $c_2 = 14580$.

Zu einem anderen Resultat sind Holborn und Valentiner[1]) gelangt. Legten sie, ebenso wie es bei den soeben angeführten Beobachtungen geschehen ist, die Temperaturskala von Holborn und Day zugrunde, so fanden sie fur fünf verschiedene Wellenlängen im sichtbaren Gebiet und für Temperaturen zwischen $t = 800$ und 1450^0 im Mittel $c_2 = 14600$. Dieser Wert war aber nicht konstant, sondern änderte sich mit zunehmender Temperatur von 14200 bis 15000. Die Erklarung dieses unerwarteten Resultates fand sich darin, daß die allgemein als gültig angenomme Extrapolation der bis 1150^0 geltenden quadratischen Beziehung zwischen der Temperatur und der elektromotorischen Kraft des benutzten Platin/Platinrhodiumelementes zu tiefe Werte fur die Temperatur liefert. Nach sorgfaltigem Anschluß des Thermoelementes an das Gasthermometer bis 1600^0 fuhrte die Umrechnung zu dem von der Temperatur unabhangigen Wert $c_2 = 14200 \pm 140$.

Wieder ein etwas anderes Resultat lieferten die Beobachtungen von Warburg und seinen Mitarbeitern. Bei diesen Versuchen, die teils mit einem elektrisch geheizten schwarzen Korper nach Lummer und Kurlbaum, teils mit einem Kohlestrahler im Vakuum ausgeführt sind, wurde die Wellenlänge zwischen 0,656 und 2,172 μ verändert. Die Temperaturen betrugen $t = 1064$, 1400, 1970^0. Nach der Methode der Isochromaten ergab sich aus dem Intensitatsverhältnis E_1/E_2 und der fur lange Wellen gultigen Formel (107) $c_2 = 14370 \pm 40$. Die Versuche, welche mit Anwendung von Quarzprismen ausgeführt wurden, erhielten dabei ein höheres Gewicht als diejenigen mit einem Flußspatprisma. Letzteres lieferte offenbar unzuverlässigere Ergebnisse. Der wesentlichste Unterschied dieser Bestimmung von c_2 gegen die Messungen Holborns und Valentiners liegt in der Temperaturbestimmung. Warburg und seine Mitarbeiter gingen aus von der Strahlung des schwarzen Körpers bei einer Temperatur T_2 nahe derjenigen des Goldschmelzpunktes, der zu $t = 1062{,}7^0$ angenommen wurde. Die höheren Temperaturen T_1 leiteten sie hieraus nach der Strahlungsformel (105) ab, indem sie die Maxima der Isothermen bestimmten. Bei 1400^0 wurde auf diese Weise gute

Übereinstimmung mit der Skala von Day und Sosman erzielt. Es ist also in Gleichung (108)

$$\frac{T_2'}{T_1} = \left(\frac{E_{m2}}{E_{m1}}\right)^{1/5} = \psi$$

zu setzen, so daß

$$c_2 = \lambda T_2 \frac{l n \Phi}{1 - \psi}$$

und also der prozentische Fehler von c_2

$$\frac{\partial c_2}{c_2} = \frac{\partial T_2}{T_2}$$

wird; während aus Gleichung (108) direkt folgt

$$\frac{\partial c_2}{c_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \frac{\partial T_2}{T_2},$$

also ein Fehler in T_1 von erheblich größerem Einfluß auf c_2 ist.

Coblentz[3]) fand aus der Beobachtung zahlreicher Isothermen zwischen $t = 470$ und 1500^0 $c_2 = 14465$. Die Temperatur des schwarzen Körpers wurde durch ein Thermoelement (Platin gegen Platinrhodium) gemessen, das durch folgende Schmelzpunkte geeicht wurde: Zink 419,2°, Antimon 630,0°, Kupfer 1083°, Palladium 1549°.

Als wahrscheinlichster Wert von c_2 ist nach dem jetzigen Stande 14350 anzunehmen und zwar mit einer Genauigkeit von etwa $^1/_2$ Proz. Höhere Genauigkeit wird erst erzielt werden können, wenn man die Temperaturskala bis zu 1500 oder 1600° mit größerer Sicherheit kennt als es bisher der Fall ist. v. Pirani und Meyer[4]) geben eine Tabelle, mit deren Hilfe man die nach Gleichung (108) ermittelten Temperaturen auf verschiedene Werte von c_2 umrechnen kann.

Berechnung von σ aus c_2. Die Konstanten σ und c_2 sind, wie Gleichung (100) zeigt, nicht unabhängig voneinander, wenn die universelle Konstante k bekannt ist. Diese tritt außer in der Strahlungstheorie noch in der kinetischen Theorie der Gase auf. Sind N Moleküle im Volumen v enthalten, so ist nämlich für ein als ideal vorausgesetztes Gas vom Druck p und der Temperatur T

$$p v = k N T \quad \text{oder} \quad k = \frac{p v}{N T}.$$

Es ist sehr wohl möglich, k aus dieser Gleichung zu berechnen, und zwar mit Hilfe des elektrischen Elementarquantums, das nach den neuesten Messungen zu $\varepsilon' = 4{,}777 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische oder zu $\varepsilon = \frac{1}{c} \cdot 4{,}777 \cdot 10^{-10}$ elektromagnetische Einheiten angenommen sei.

Bekannt ist nämlich, daß die Einheit der Elektrizitätsmenge (in elektromagnetischem Maß) von 0,000 103 6 g Wasserstoff transportiert wird Da jedes Wasserstoffmolekül zwei elektrische Elementarquanten mit sich führt, so ist also $N = \frac{1}{2\varepsilon}$ die Anzahl der Molekule dieser Gasmasse Wird dies Gas in das Volumen $v = 1$ eingeschlossen, so ist sein Druck p bei der Temperatur T ebenfalls leicht anzugeben. Er beträgt

$$p = 4{,}282_5 \,.\, T \,.\, 10^8 \text{ Dynen/cm}^2.$$

Also erhält man

$$c \,.\, k = 8{,}565\, \varepsilon' \,.\, 10^8 = 4{,}091 \,.\, 10^{-6} \text{ CGS.}$$

Dies in Gleichung (100) eingesetzt, liefert

$$\sigma = \frac{1{,}669 \,.\, 10^{-4}}{c_2^3} \quad \ldots\ldots \quad (113)$$

wobei nun auch σ und c_2 in CGS-Einheiten zu messen sind. Die bisher angeführten Werte von c_2, bei denen als Längeneinheit $1\,\mu = 0{,}0001$ cm angenommen ist, sind also mit 10^{-4} und die in Watt pro Quadratzentimeter ausgedrückten Werte von σ mit 10^7 zu multiplizieren. In Tabelle 17 sind nach Formel (113) die zu verschiedenen c_2 gehörigen σ berechnet.

Tabelle 17.

c_2	σ	c_2	σ	c_2	σ
1,42	$5{,}83 \,.\, 10^{-5}$	1,44	$5{,}59 \,.\, 10^{-5}$	1,46	$5{,}36 \,.\, 10^{-5}$
1,43	5,71	1,45	5,48	1,47	5,26

Den Féryschen Beobachtungen von σ mußten kleinere c_2 zugeordnet werden, als jemals gemessen sind. Nach dem heutigen Stande der Forschung besitzen die an zweiter und dritter Stelle aufgeführten Zahlenpaare von Tabelle 17 die größte Wahrscheinlichkeit.

Eine Prüfung der Strahlungsgesetze bei $T = 2300^0$ haben Lummer und Pringsheim[7]) dadurch vorgenommen, daß sie die Temperatur eines elektrisch geheizten schwarzen Körpers (aus Kohle) sowohl aus der Gesamtstrahlung [Gleichung (89 a)] als auch aus der Wellenlänge maximaler Energie [Gleichung (94)] und der photometrischen Helligkeit bei verschiedenen Wellenlängen [Gleichung 108 a)] bestimmten. Innerhalb 10 bis 15^0 geben diese drei verschiedenen Strahlungsgesetze die gleiche Temperatur.

Die Konstanten der Strahlungsgesetze bzw. der Meßinstrumente wurden durch Beobachtung eines schwarzen Körpers tieferer und durch ein Thermoelement gemessener Temperatur ermittelt.

Das Ergebnis dieser Messungen ist von großer Wichtigkeit. Aber es reicht nicht aus, um etwa zwischen den Strahlungstheorien von Planck und Boissoudy zu entscheiden Nach beiden Theorien ist die Gesamtstrahlung der vierten Potenz der Temperatur direkt und die Wellenlänge maximaler Energie der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Ein Unterschied tritt nur bei dem Verhältnis der Helligkeiten ein. Wird die Bestimmung der Konstanten bei etwa $T = 1200^0$ vorgenommen, so liefert die Messung direkt das Helligkeitsverhältnis zwischen $T = 2300$ und $T = 1200^0$. Die Werte, welche aus den Theorien von Planck und Boissoudy für dies Verhältnis folgen, unterscheiden sich um etwa 5 Proz., dem entspricht eine Temperaturdifferenz von nur 12 bis 13^0 bei 2300^0

Immerhin scheint es sicher, daß das Plancksche Strahlungsgesetz alle vorliegenden Beobachtungen im ganzen genommen besser wiedergibt als irgend ein anderes bekanntes Strahlungsgesetz. Eine vollständige Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie ist aber insbesondere für lange Wellen weder von Rubens und Kurlbaum[2]) noch von Coblentz[0]) gefunden worden. Jenseits 5,5 μ konnte Coblentz seine Beobachtungen besser als durch die Plancksche Gleichung darstellen, wenn er in ihr den Faktor $(e^x - 1)^{-1}$ durch $(e^x - 0{,}8)^{-1}$, wobei $x = c_2/\lambda T$, ersetzte.

Fünftes Kapitel.

Temperatur nicht schwarzer Strahler.

§ 63. Die schwarze Temperatur.

Von hoher Wichtigkeit ist die Kenntnis der Strahlungsgesetze nicht schwarzer Körper, um durch Strahlungsbeobachtungen auf die Temperatur auch solcher Körper schließen zu können, deren Emissionsvermögen von dem idealen Wert 1 verschieden ist. Vielfach lassen sich allerdings auch in der Praxis die Bedingungen, welche für die Entstehung einer „schwarzen Strahlung“ — so nennt man zur Abkürzung die von einem schwarzen Körper ausgehende Strahlung — notwendig sind, recht gut erfüllen, z. B. in den Schmelzöfen oder den Muffeln, in denen Porzellan gebrannt wird. Ist es in diesen Fällen

nicht zulässig, eine kleine Öffnung in dem Ofen herzustellen, durch die man die Strahlung des Hohlraumes der Messung zugänglich macht, so kann man vielfach ein einseitig geschlossenes Rohr aus feuerfester Masse durch die Wandung führen, das seinerseits die Temperatur des Ofens annimmt und sehr gut als schwarzer Strahler angesehen werden darf. Handelt es sich aber um Temperaturmessung an freistrahlenden Körpern, deren Emissionsvermögen merklich von 1 verschieden ist, so müssen besondere Methoden zur Anwendung gelangen. Man kann dann mittels der bisher betrachteten Gesetze aus den Strahlungsmessungen nur die Temperatur bestimmen, die ein schwarzer Körper bei gleicher Helligkeit bzw. Energieemission besitzt. Diese Temperatur nennt man die „schwarze Temperatur" des betreffenden Strahlers. Sie ist keine eindeutig definierte Größe sondern ist je nach dem angewandten Strahlungsgesetz [Gl. (89), (94) oder (108)] und nach der Wellenlänge, bei der die Messung stattfindet, verschieden.

Nennt man das von Wellenlänge und Temperatur abhängige Emissionsvermögen, das gleich dem Absorptionsvermögen ist, $A = \varphi(\lambda, T)$, so ist die Strahlungsintensität $E' = AE$, wenn E die Strahlungsintensität des schwarzen Körpers bei gleicher Temperatur und Wellenlänge bedeutet. A ist stets kleiner als 1 und nur im Grenzfall $= 1$. Die Energie der Gesamtstrahlung, welche sich bei der Temperatur T für einen schwarzen Körper der Fläche 1 zu

$$G = 2\pi \int E\, d\lambda = \sigma T^4$$

ergibt, würde für einen beliebigen Strahler gleicher Temperatur

$$G' = 2\pi \int A \cdot E\, d\lambda < \sigma T^4$$

sein. Bezeichnet man die schwarze Temperatur des letzteren Strahlers mit S, so ist $G' = \sigma S^4$ zu setzen. Es folgt $S < T$.

Das Energiemaximum gibt keinen bestimmten Anhalt dafür, in welchem Sinne sich die schwarze Temperatur S und die wahre Temperatur T unterscheidet, da es je nachdem A mit wachsendem λ wächst oder fällt, bei längeren oder kürzeren Wellenlängen liegt, als es bei einem schwarzen Körper gleicher Temperatur der Fall ist. Für die Metalle nimmt A meist mit wachsemden λ ab, so daß dann aus diesem Gesetz $S > T$ folgt.

Am häufigsten wird die schwarze Temperatur mit Hilfe der Isochromaten bestimmt. In der obigen Bezeichnungsweise ist dann für den unbekannten Strahler nach der Wienschen Gleichung (96)

$$E' = AE = A c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \quad \ldots\ldots \quad (114)$$

Nennt man nun wieder S diejenige Temperatur, welche ein schwarzer Körper besitzt, wenn er die Intensität E' bei der Wellenlänge λ aussendet, so ist

$$E' = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda S}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (114a)$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$\ln A = \frac{c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{S}\right)$$

oder

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{T} - \frac{\lambda}{c_2} \ln A \quad \ldots\ldots\ldots \quad (115)$$

Diese Beziehung läßt deutlich erkennen, wie die leicht meßbare schwarze Temperatur S bei konstant bleibender wahrer Temperatur T von der Wellenlänge abhängt. In diesem Falle ist S stets $< T$, da A ein echter Bruch.

§ 64. Empirische Gesetze nicht schwarzer Strahlung.

Die Strahlung nicht schwarzer fester Körper ist zuerst von Paschen[2,5,6]) im Jahre 1893 untersucht worden. Es handelt sich hier um sehr eingehende Messungen, die mangels jeglicher Grundlagen besonders für Beobachtungen bei langen Wellen zunächst eine große Zahl experimenteller Vorarbeiten (Dispersion und Durchlässigkeit der Prismen usw.) erforderten. Paschen beobachtete die Strahlung von Platin und einigen auf dieses Metall aufgetragenen Oxyden, während er gleichzeitig die Temperatur durch ein Thermoelement Pt/PtRh maß. Die Lötstelle desselben brachte er in Berührung mit dem elektrisch geheizten Blech, das um das Thermoelement herumgelegt wurde. Diese Methode ist nicht sehr günstig, da ein Teil des Heizstromes durch das Thermoelement fließt und man nur durch Kommutieren des Stromes annähernd richtige Werte für die elektromotorische Kraft des Elementes finden kann. Paschen gelangte durch diese Messungen zu einer Strahlungsgleichung, die in allen Punkten der später von W. Wien[2]) für den schwarzen Körper aufgestellten entspricht. Er stellte die Strahlungsintensität E als Funktion von Temperatur T und Wellenlänge λ durch die Gleichung

$$E = c_1 \lambda^{-\alpha} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

dar, in der die Konstanten c_1, c_2, α von Körper zu Körper wechseln. Für das Intensitätsmaximum E_m und die zugehörige Wellenlänge λ_m folgt entsprechend Gleichung (101)

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{\alpha} E_m = Const. T^{\alpha},$$

während sich für die Gesamtstrahlung $G = Const. T^{\alpha-1}$ ergibt. α, das man aus dem Verhältnis der Strahlungsintensität E bei der Wellenlänge λ zu der maximalen Strahlungsintensität E_m bei der Wellenlänge λ_m ohne Kenntnis der Temperatur ermitteln kann, ergab sich stets > 5 und zwar bei Platin zu 6,4, bei Kohle zu 5,2.

Zu ähnlichen Resultaten sind Lummer und Kurlbaum[2]), sowie Lummer und Pringsheim[3]) bezüglich der Strahlung des blanken Platins gekommen. Sie verbesserten gegenüber Paschen die Bestimmung der wahren Temperatur des glühenden Platins, indem sie das Thermoelement durch Porzellanröhrchen gut isolierten und die Lotstelle frei schwebend in einen rings geschlossenen Kasten (statt dessen man auch ein cylindrisches Röhrchen wählen kann) aus $10\,\mu$ dickem Platinblech, das vom Heizstrom durchflossen wurde, einschlossen. Sie fanden nahezu die gleichen Resultate wie Paschen, die Konstante α ergab sich zu etwa 6. Für das Produkt zwischen der absoluten Temperatur und der Wellenlänge maximaler Energie ergab sich bei Platin $\lambda_m T = 2630$, während sich aus gleichzeitig ausgeführten Versuchen für den schwarzen Körper $\lambda_m T = 2940$ berechnete.

Diese Zahlen legten Lummer und Pringsheim zugrunde, um für einen Strahler, dessen Strahlungseigenschaften sich zwischen denjenigen eines schwarzen Körpers und des blanken Platins einordnen, eine obere und eine untere Grenztemperatur zu bestimmen. Sie setzten

$$T_{max} = \frac{2940}{\lambda_m} \quad \text{und} \quad T_{min} = \frac{2630}{\lambda_m}.$$

Diese Methode erfordert indessen große Vorsicht, da, wie in § 63 auseinandergesetzt, das Energiemaximum eines beliebigen Strahlers und seine Lage im Spektrum davon abhängt, in welchem Sinne und wie stark sich das Emissionsvermögen des betreffenden Körpers mit der Wellenlänge ändert. Nach Mc Cauley[1]), der die Energiekurven von Pt, Pd, Tantal untersuchte, kann $\lambda_m T$ für Tantal größer werden als für den schwarzen Körper. Weitere Unsicherheiten werden dadurch hervorgerufen, daß im allgemeinen $\lambda_m T$ von der Temperatur abhängt.

Versuche von Coblentz[2,3]) haben gezeigt, daß die Energiekurven fester Körper einen wenig regelmäßigen Verlauf besitzen und daß insbesondere die von Paschen aufgestellte Formel für Platin nur gilt, wenn man den Exponenten α als mit der Temperatur veränderlich annimmt. Von 800 bis 1700° fand er eine Abnahme dieser Größe von 6,5 bis 5,3.

Aus den Untersuchungen von Lummer und Kurlbaum[2]) über die Gesamtstrahlung von Platin und Eisenoxyd ist ebenfalls schon

zu schließen, daß α mit der Temperatur abnehmen muß. Wäre dies nicht der Fall, so würde, da $\alpha > 5$ und also die Gesamtstrahlung $G' = \sigma' T^{\alpha-1}$ schneller als mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur wächst, eine Temperatur T angegeben werden können, bei der Platin und Eisenoxyd mehr Energie ausstrahlen als ein ebenso hoch temperierter schwarzer Körper. Nach Gleichung (114) ist dies unmöglich. — Bisweilen wird angenommen, daß sich ein beliebiger Strahler mit wachsender Temperatur mehr und mehr einem schwarzen Strahler annähert. Das würde heißen, α nähert sich mehr und mehr dem Werte 5. Ein bindender Beweis hierfür steht noch aus.

Lummer und Kurlbaum[3]) haben das Fortschreiten der gesamten photometrischen Helligkeit H des Platins in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Sie fanden dafür einen Ausdruck der Form

$$\frac{H + \Delta H}{H} = \left(\frac{T + \Delta T}{T}\right)^x$$

Für x ergab sich bei $T = 900^0$ der Wert 30, bei $T = 1200^0$ der Wert $x = 19$, bei $T = 1900^0$ der Wert 14. Rasch[1]) wies darauf hin, daß man mit ausreichender Genauigkeit im Mittel

$$x = \frac{a}{T} = \frac{25\,000}{T}$$

setzen kann und daß dann nach der Integration aus obiger Gleichung

$$H = Const. \, e^{-\frac{a}{T}} \quad \text{folgt.}$$

Mit Hilfe von Gleichung (96) ersieht man, daß also die Gesamthelligkeit des Platins ebenso mit der Temperatur anwächst, wie die Strahlungsintensität einer ganz bestimmten Wellenlänge. Diese Wellenlänge wird im wesentlichen durch die Empfindlichkeit des Auges bestimmt werden. Sie berechnet sich zu

$$\lambda = \frac{c_2}{a} = 0{,}58\,\mu,$$

also nahe dem Gelb der Natriumlinie (vgl. § 56)

Eine allgemein gültige Strahlungsgleichung, aus der man eine einfache Methode zur Temperaturmessung beliebiger Körper herleiten könnte, gibt es bisher nicht.

§ 65. Künstliche Schwärzung der Strahlung.

Ist es unmöglich, die Temperatur eines Körpers, dessen Absorptionsvermögen von 1 verschieden ist, dadurch zu bestimmen, daß man mit ihm ein Thermoelement oder ein anderes Thermometer in

direkte Berührung bringt, so kann man die gesuchte Temperatur, außer bei blanken Metallen, nur auf indirektem Wege ermitteln.

Man kann die Strahlung des Körpers, vorausgesetzt, daß er keine großen Abmessungen besitzt, auf künstlichem Wege zur schwarzen, d. h. zur Strahlung eines schwarzen Körpers, machen, indem man ihn in einen schwarzen Körper von nahe gleicher Temperatur oder nach Paschen [7]) in einen gut spiegelnden Hohlraum, dessen Wände auf Zimmertemperatur bleiben, einführt. In beiden Fällen wird dem zu untersuchenden Strahler aus der Umgebung durch Wärmeemission anderer Körper oder durch Reflexion Energie zugeführt, wodurch sein scheinbares Strahlungsvermögen den Wert 1 (im zweiten Falle nicht so vollständig wie im ersten Falle) erreicht. Gleichzeitig wird dadurch allerdings auch seine Temperatur verändert. Will man dieselbe für einen ganz bestimmten Zustand kennen, so bleibt nur übrig, sie durch gewisse Merkmale, wie elektrischen Widerstand, Länge usw. zu fixieren. Sehr einfach liegen in dieser Hinsicht die Verhältnisse, wenn es sich um den Schmelzpunkt oder Siedepunkt des betreffenden Körpers handelt.

Ein anderes zunächst nur auf elektrische Leiter angewendetes Verfahren ist von Mendenhall [1]) vorgeschlagen worden. Er schickt den elektrischen Strom durch einen Blechstreifen, der in seiner Längsrichtung gefaltet ist, so daß sein Querschnitt die Gestalt eines V annimmt. Wählt man den Winkel, den die beiden Metallflächen einschließen, klein (etwa 10°), so ist die aus dem innersten Teil der Falte herauskommende Strahlung nahezu schwarz, während das Metall auf der Außenseite bei gleicher Temperatur völlig frei strahlt. — Die Überlegungen, welche dieser Anordnung zugrunde liegen, sind ähnliche wie sie Féry (§ 51) für einen von ihm angegebenen Strahlungsempfänger anstellte. Die in den Winkel fallende Strahlung wird um so vollständiger absorbiert und also nach dem Kirchhoffschen Gesetz die aus dem Winkel austretende Strahlung derjenigen eines schwarzen Körpers um so mehr angenähert, je mehr Reflexionen an den Wänden des Winkels stattfinden; doch dürfen die Reflexionen nicht diffusen Charakter haben. Es wird also eine möglichst gut spiegelnde Oberfläche des Metalles erfordert. Ist die Fläche rauh, so ist zwar das natürliche Emissions- und Absorptionsvermögen größer als im blanken Zustande, aber beide können dann durch das Hilfsmittel der Reflexion erheblich weniger erhöht werden als im Falle guter Spiegelung. — Der Mangel dieser Methode ist zweifellos darin zu suchen, daß es sehr schwer ist, den ganzen Winkelraum gleichmäßig zu erwärmen. Die Stellen nahe im Inneren

sind zweifellos heißer als der Rand, schon einfach deswegen, weil ihr Ausstrahlungswinkel auf Körper von Zimmertemperatur kleiner ist. Falls die Erhitzung in der Atmosphäre vorgenommen wird, so wirken Luftströmungen im gleichen Sinne. Wenn also auch die im Vergleich zu einem schwarzen Körper sehr große Öffnung des geheizten Raumes durch regelmäßige Reflexion unschädlich gemacht werden kann, so ist doch die zweite Forderung, welche an einen schwarzen Strahler zu stellen ist, nämlich seine gleichförmige Temperatur, auf diese Weise nicht leicht erfüllbar. Ein keineswegs einwandfreier Beweis für die Schwärze der Strahlung innerhalb der Falte wird von Spence[1]) versucht.

§ 66. Temperatur und Absorptionsvermögen fester Körper.

Metalle. Gleichung (115) gibt ein wichtiges Mittel an die Hand, um aus der leicht beobachtbaren schwarzen Temperater S die wahre T zu berechnen. Sie ist zu diesem Zweck zum erstenmal von Holborn und Henning[3]) angewendet worden. Da λ stets meßbar und c_2 aus anderweitigen Beobachtungen bekannt ist, so bedarf es nur noch der Kenntnis des Absorptionsvermögens A. Diese Größe scheint für Metalle im sichtbaren Gebiet unabhängig von der Temperatur zu sein und kann also aus dem Reflexionsvermögen $R = 1 - A$, das bei Zimmertemperatur bekannt ist, berechnet werden.

Die Konstanz des Absorptionsvermögens A ist im sichtbaren Gebiet für Silber und Gold bis zum Schmelzpunkt, für Platin bis 1500°, für Iridium bis 1600° von Holborn und Henning[3]) und von Henning[2]) nachgewiesen worden. Zu dem gleichen Resultat sind Hagen und Rubens[3]) bezüglich der Legierung 90 Pt + 10 Rh gekommen, die sie bis 1400° untersuchten. Für dies Metall wie für reines Platin ergab sich zwischen 600 und 1400° das Emissionsvermögen noch für $\lambda = 2\,\mu$ unabhängig von der Temperatur. Dasselbe gilt für das Reflexionsvermögen von Nickel, Stahl, Konstantan zwichen Zimmertemperatur und 150°. Versuche des Verfassers über spektrale Helligkeitsverteilung verschiedener Glühlampenfäden zwischen $t = 1000$ und 1800° haben es ferner sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch bei Wolfram, Tantal und Osmium das Absorptionsvermögen nicht von der Temperatur abhängt. Indessen haben Mendenhall und Forsythe[1]) mit Hilfe einer von Mendenhall angegebenen Versuchsanordnung (§ 65), deren Zuverlässigkeit bezweifelt werden muß, gefunden, daß das Absorptionsvermögen für $\lambda = 0{,}658\,\mu$ zwischen $T = 1000$ und 2500° bei Wolfram von 0,45 auf 0,66 steigt, während es bei Tantal, Molybdan und selbst Kohle in etwas geringerem Maße fällt. Mit der gleichen Anordnung

hat McCauley[1]) bei Platin, Palladium und Tantal ein Minimum des Reflexionsvermögens in der Nähe von $\lambda = 1\ \mu$ aufgefunden, das sich um so stärker ausprägt, je höher die Temperatur ist. Diese Messungen bedürfen der Bestätigung, ehe sie als richtig anerkannt werden können.

Über das Emissionsvermögen der Metalle im flüssigen Zustand ist wenig bekannt. Burgess[2]) glaubt, bei flüssigem Kupfer in sichtbarem Licht eine bedeutende Abnahme des Emissionsvermögens mit steigender Temperatur gefunden zu haben. Dem wird von Stubbs[1]) widersprochen. Nach seinen Versuchen sowie den in Gemeinschaft mit Prideaux [Stubbs und Prideaux[1])] ausgeführten Messungen besitzt bei sichtbarem Licht das Emissionsvermögen von Gold, Silber, Kupfer in festem wie in flüssigem Zustande keine merklichen Temperaturkoeffizienten Ob bei Änderung des Aggregratzustandes ein geringer Sprung (mit wechselndem Vorzeichen je nach der Wellenlänge) im Emissionsvermögen eintritt, muß bei der Schwierigkeit derartiger Versuche dahingestellt bleiben.

Während also für kurze Wellen das Reflexionsvermögen der Metalle mit großer Wahrscheinlichkeit als konstant angenommen werden kann, so ist sicher, daß für lange Wellen oberhalb $2\ \mu$ die Konstanz des Reflexionsvermögens mehr und mehr verschwindet und einer Abnahme mit zunehmender Temperatur Platz macht, womit gleichzeitig eine Zunahme des Emissionsvermögens verbunden ist. Bereits von $4\ \mu$ an hat die von Planck[7]) aus der Maxwellschen Theorie abgeleitete Beziehung

$$A = 0{,}365 \left(\frac{\gamma}{\lambda}\right)^{1/2} - 0{,}007\ \frac{\gamma}{\lambda} + 0{,}009 \left(\frac{\gamma}{\lambda}\right)^{3/2} - \cdots$$

Gültigkeit, welche das Absorptionsvermögen als Funktion des spezifischen Widerstandes γ des betreffenden Metalles darstellt. [Siehe Hagen und Rubens[2])] Der spezifische Widerstand ist hierbei definiert als der Widerstand eines Drahtes von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt. Bei Zimmertemperatur ist für Silber $\gamma = 0{,}016$, für Platin 0,11, für Tantal 0,16. Es ist ersichtlich, daß für lange Wellen wesentlich nur das erste Glied obiger Reihe in Betracht kommt und daß also in diesem Falle das Absorptionsvermögen wie die Wurzel aus dem Widerstande des Metalles wächst.

Nur für sichtbares Licht oder kurzwellige ultrarote Strahlung kann man also auf einfache Weise gemäß Gleichung (115) die wahre Temperatur aus der schwarzen bestimmen. Es wird dann nämlich $\frac{1}{S} - \frac{1}{T} = Const$, d. h. unabhängig von der Temperatur (aber

abhängig von der Wellenlänge). In Tabelle VII des Anhanges sind für einige Metalle und eine Anzahl Wellenlängen die zugehörigen Reflexionsvermögen und die daraus mit dem Wert $c_2 = 14370$ abgeleiteten Werte von $\frac{1}{S} - \frac{1}{T}$ zusammestellt.

Die dort angegebenen Reflexionsvermögen beziehen sich auf senkrechte Inzidenz (Winkel 0°). Für sehr stark von der senkrechten Richtung abweichende Einfallswinkel ändert sich das Reflexionsvermögen [vgl. z. B. Conroy[1]), Ulianine[1])]. Bauer und Moulin[1]) fanden, daß die Änderung für poliertes Platin und rotes Licht bis zu einem Winkel von 40° kaum merklich ist, daß aber das Reflexionsvermögen bei einem Winkel von 80° um 13 Proz. größer ist als bei normaler Inzidenz (0°).

Gänzlich unmöglich wird die Bestimmung der Temperatur mittels des Reflexionsvermögens, wenn sich die Oberfläche des Metalles mit wechselnder Temperatur ändert. Recht augenfällig ist dies beim Iridium, das beim Erhitzen auf 950° plötzlich seine Oxydhaut verliert, die es als schwarzen Überzug wieder erhält, wenn man es, von höheren Temperaturen ausgehend, langsam bis 950° abkühlt. Metalle wie Wolfram, Tantal, Molybdän, Osmium kann man nur im Vakuum glühen; die einschließende Glashülle erfordert Korrektionen, da sie zur Reflexion und Absorption der Strahlung Anlaß gibt. Handelt es sich um Strahlungsmessungen an flüssigen Metallen, so ist darauf zu achten, daß die Helligkeit der Metalloberfläche nicht durch Reflexion der glühenden Tiegelränder gefälscht wird.

Obere Grenze für die Temperatur eines strahlenden Metalles. Ist man über das Emissionsvermögen des strahlenden Metalles nicht unterrichtet, so gelingt es, seine Temperatur zwischen einen oberen und einen unteren Grenzwert einzuschließen. Einen unteren Grenzwert für die wahre Temperatur bildet die schwarze Temperatur S, wenn man diese nach Gleichung (115) definiert. Die obere Grenze findet man auf folgendem Wege [vgl. Hyde, Cady, Middlekauf[1]) und Henning[2])]. Man beobachte die Helligkeit E_1 bzw. E_2 des Strahlers bei den sichtbaren Wellenlängen λ_1 und λ_2. Dann ist nach Gleichung (114) und (114a)

$$E_1 = c_1 \lambda_1^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda_1 S_1}} = A_1 c_1 \lambda_1^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda_1 T}}$$

und

$$E_2 = c_1 \lambda_2^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda_2 S_2}} = A_2 c_1 \lambda_2^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda_2 T}}$$

wenn T die wahre und S_1 und S_2 die schwarze Temperatur bei den beiden Wellenlängen bezeichnet. Schließlich möge noch $\mathfrak{T}$ die ab-

solute Temperatur eines schwarzen Korpers bedeuten, dessen Helligkeitsverhaltnis bei den Wellenlangen λ_1 und λ_2 gleich E_1/E_2 ist Unter Einführung einer Proportionalitatskonstanten K kann man also setzen

$$E_1 = K c_1 \lambda_1^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda_1 \mathfrak{T}}}$$

und

$$E_2 = K c_1 \lambda_2^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda_2 \mathfrak{T}}}$$

Diese Gleichungen gestatten, $\mathfrak{T}$ einerseits als Funktion von S_1 und S_2, andererseits als Funktion von T auszudrücken

$$\mathfrak{T} = S_1 S_2 \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 S_2 - \lambda_1 S_1}$$

und

$$\mathfrak{T} - T = \frac{\mathfrak{T} . T}{c_2} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} ln \frac{A_1}{A_2}$$

Die erste dieser beiden Gleichungen erlaubt $\mathfrak{T}$ zu berechnen, die zweite zeigt, daß $\mathfrak{T}$ stets großer als T ist, wenn das Absorptionsvermogen A mit zunehmender Wellenlange abnimmt, wie es in der Tat im sichtbaren Gebiet bei allen Metallen und vielen anderen Korpern der Fall ist.

Nichtmetalle Das Emissionsvermogen anderer Korper als der Metalle und seine Abhangigkeit von der Temperatur ist bisher wenig untersucht worden.

v. Pirani[2]) hat es fur Kohle und eine Reihe von Oxyden in rotem Licht ($\lambda = 0{,}65\,\mu$) zwischen $t = 800$ und 1400° nahezu unabhangig von der Temperatur gefunden. Es ergab sich das Absorptionsvermögen für Kohle zu 0,6 bis 0,75, fur Thoroxyd zu 0,14 bis 0,08, Magnesiumoxyd 0,06 bis 0,1, Aluminiumoxyd 0,11, Porzellan und Marquardtsche Masse 0,28.

Nach Féry[1]) ist das Emissionsvermogen von Ceroxyd sehr stark mit der Temperatur veranderlich. Bei Zimmertemperatur sieht es gelblichweiß aus, reflektiert also gut, im Gluhzustande aber strahlt es fast wie ein schwarzer Korper.

Rubens[3,4,5,6]) untersuchte die Strahlung von Glühstrümpfen mit verschiedenem Cergehalt. Das Emissionsvermogen von reinem Thoroxyd ergab sich im sichtbaren Gebiet als wenig veranderlich mit der Temperatur. Es beträgt im Rot etwa 0,08, im Blau etwa 0,22. Ein Zusatz von nur 0,8 Proz. Ceroxyd (wie in den bekannten Auerstrümpfen) verändert die Strahlungseigenschaften vollständig. Die Abhängigkeit des Emissionsvermogens von der Temperatur, die im Rot noch gering

ist, ist im blauen Licht nun sehr beträchtlich. Bei der normalen Brenntemperatur des Auerstrumpfes (etwa $t = 1600^0$) beträgt das Emissionsvermögen im Blau etwa 0,7, im Rot etwa 0,2, zwischen 1 und 5 μ nimmt es sehr geringe Werte an, um für noch längere Wellen wieder bis in die Nähe von 1 anzusteigen. Ein größerer Cergehalt steigert im sichtbaren Gebiet nur das Emissionsvermögen der langen Wellen noch beträchtlich. Für die Zwecke der Beleuchtung kann man daraus keinen Nutzen ziehen, weil gleichzeitig mit der stärkeren Wärmeausstrahlung die Temperatur und infolgedessen auch die Helligkeit des Glühstrumpfes bedeutend sinkt.

W. W Coblentz[2,5]) hat die selektive Strahlung und das diffuse Reflexionsvermögen zahlreicher Substanzen bestimmt.

§ 67. Temperaturmessung glühender Fäden.

Wenn die strahlenden Körper kleine Dimensionen besitzen, wie etwa bei glühenden Metallfäden, so versagen alle diejenigen optischen Pyrometer von selbst, welche den Gegenstand nicht scharf zu fixieren gestatten. Das von Holborn und Kurlbaum konstruierte Pyrometer besitzt aus dem Grunde große Vorzüge. Kann man aber mit dem Instrument nicht so nahe an den Strahler herangehen, daß das Bild des Strahlers im Vergleich zum Bügel der Glühlampe groß genug erscheint, so bleibt nur übrig, hinter dem Strahler eine größere leuchtende Fläche, z. B. einen schwarzen Körper, ein glühendes Platinblech oder eine durch eine Nernstlampe beleuchtete Mattglasscheibe anzuordnen, die in der Farbe der Beobachtung auf gleiche Helligkeit wie der Strahler gebracht wird, dessen Temperatur man zu kennen wünscht. Die schwarze Temperatur der Fläche kann man nach den optischen Methoden ohne Schwierigkeit messen. Wenn sich zwischen der Fläche und dem Strahler eine größere Entfernung befindet, so ist es möglich, sich, ähnlich wie beim Holborn- und Kurlbaumschen Pyrometer selbst, zweier Linsen zu bedienen. Mit der einen entwirft man am Ort des Strahlers, also etwa des glühenden Fadens ein Bild der erleuchteten Fläche und die zweite verwendet man als Okular.

Handelt es sich um sehr hohe Temperaturen, wie z. B. bei den Fäden der Glühlampen, so stellt man die leuchtende Fläche durch ein im Vakuum geglühtes Kohle- oder Tantalband [siehe Waidner und Burgess[2]) und Henning[2])] her.

v. Pirani[1]) und Meyer[1]), sowie beide gemeinsam[2]), fanden zwischen der durch einen glühenden Draht fließenden elektrischen

Stromstärke i und seiner wahren Temperatur die rein empirischen Gesetze

$$i = a + b t^n,$$
$$\log i = p + q \log T$$

annähernd gültig, wobei a, b, n, p und q Konstante sind. Zwischen der Gesamtstrahlung G eines thermisch gut isolierten Drahtes, die gleich der ihm zugeführten elektrischen Energie ist, ergab sich etwa in den gleichen Genauigkeitsgrenzen

$$\log G = -\frac{d}{S},$$

wenn S die absolute schwarze Temperatur des Drahtes und d eine Konstante bedeutet.

Die wahre Temperatur des normal brennenden Fadens der Kohlefadenlampe beträgt $t = 1800$ bis 1900^0, der Tantallampe etwa $t = 2000^0$, der Wolframlampe $t = 2100$ bis 2200^0.

§ 68. Temperatur von Flammen und leuchtenden Gasen.

Wenn es sich um die Temperaturmessung leuchtender Gase handelt, so muß man sich zunächst darüber Rechenschaft ablegen, ob die zu beobachtende Strahlungsintensität wirklich durch Wärmebewegung und nicht etwa durch chemische oder elektrische Vorgänge irgend welcher Art hervorgerufen wird. Die Strahlungsgesetze darf man nur in dem ersteren Falle anwenden. Die Strahlungsgleichung von Planck [Gleichung (99)] ist ausdrücklich unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die schwingenden Resonatoren ihre Energie aus der Wärmebewegung der Moleküle erhalten. Nur unter dieser Annahme kann in dem Ausdruck für die mittlere Energie U oder die Entropie S eines Resonators die Größe kT, das ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle bei der Temperatur T, auftreten (vgl. § 46). In allen anderen Fällen, die wir zum Unterschiede gegen die reine Wärmestrahlung als Luminiszenzstrahlung bezeichnen, tritt an Stelle von kT eine Funktion $f(i)$ der Intensität i des die Luminiszenz erregenden Vorganges [vgl. Pringsheim [3])]. Damit verschwindet die Temperatur T aus der Strahlungsgleichung und somit auch jede Möglichkeit, aus der Strahlungsenergie auf die Temperatur zu schließen.

Dicke Gasschicht. Eine unendlich dicke Gasschicht homogener Temperatur, deren einzelne Teilschichten ein von 0 verschiedenes Absorptionsvermögen aber kein merkliches Reflexionsvermögen besitzen, strahlt, wenn man die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes

annimmt, wie ein schwarzer Korper gleicher Temperatur. Der Beweis hierfur ist mit Kurlbaum[4]) leicht gegeben. Man denke die Gasschicht in sehr viele Lamellen zerlegt, deren jede die Energie ε emittiert und das Absorptionsvermogen α besitzt. Zur Beobachtung gelangt aus der vordersten Schicht die Energie ε, aus der zweiten Schicht nur derjenige Bruchteil, der von der ersten Schicht hindurchgelassen ist, nämlich $\varepsilon(1-\alpha)$ usw, von der n Schicht die Energie $\varepsilon(1-\alpha)^{n-1}$. Summiert man alle diese Energien und setzt man $n=\infty$ indem man bedenkt, daß $1-\alpha$ ein echter Bruch ist, so erhält man als die Strahlung der ganzen Gasmasse $\frac{\varepsilon}{\alpha}$. Das ist aber nach dem Kirchhoffschen Gesetz die Strahlungsenergie eines schwarzen Korpers von der gleichen Temperatur wie die Gasmasse und von der Ausdehnung ihrer vordersten Schicht.

Flammen Die Temperatur von Flammen, insbesondere der leuchtenden, bestimmt man nach dem Vorgang Kurlbaums dadurch, daß man hinter die Flamme einen schwarzen Korper bringt und dessen Temperatur reguliert, bis die Strahlung des schwarzen Korpers bei einer bestimmten Wellenlange unverandert erscheint, gleichgultig, ob man sie direkt oder durch die Flamme hindurch betrachtet. In diesem Zustande haben Flamme und schwarzer Korper gleiche Temperatur. Die Flamme absorbiert dann namlich ebensoviel von der Strahlung des schwarzen Korpers, wie sie selbst aussendet, und es ist, wenn man E die Strahlungsintensitat des schwarzen Korpers, ε bzw. α die Strahlungsintensitat bzw. das Absorptionsvermögen der Flamme nennt,

$$E\alpha = \varepsilon \quad \text{oder} \quad \frac{\varepsilon}{\alpha} = E \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (116)$$

Nach dem Kirchhoffschen Gesetz müssen sich also ε und E auf die gleiche wahre Temperatur beziehen.

Bei dieser Überlegung ist vorausgesetzt, daß in den die Flamme umgebenden Verbrennungsgasen keine unkontrollierbare Absorption der Strahlung stattfindet und daß die Flamme kein merkliches Reflexionsvermögen besitzt. Besitzt sie eins von der Größe r, so ist

$$E(\alpha + r) = \varepsilon.$$

Hieraus folgt, daß der schwarze Körper, der die gleiche Temperatur T wie die Flamme hat, die Intensität

$$E\left(1+\frac{r}{\alpha}\right)$$

besitzt, also heißer ist als der betrachtete schwarze Korper der

Temperatur T_1 und der Intensität E, und zwar ist, wenn bei der Wellenlänge λ beobachtet wird,

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} - \frac{\lambda}{c_2} ln\left(1 + \frac{r}{\alpha}\right),$$

wie leicht aus Gleichung (96) folgt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen T und T_1 ist nicht vorhanden, wenn das Reflexionsvermögen klein ist im Verhältnis zum Absorptionsvermögen.

Die Durchlassigkeit $d = 1 - (\alpha + r)$ der Flammen ist mehrfach gemessen worden. Man beobachtet etwa mit einem Radiomikrometer oder, soweit es sich um sichtbare Wellen handelt, mit einem optischen Pyrometer erstens die Strahlung J_1 einer starken Lichtquelle, etwa einer Nernstlampe, zweitens die Strahlung J_2 der Flamme, drittens die Strahlung J_3 der hellen Lichtquelle (Nernstlampe) durch die Flamme hindurch. Dann erhalt man

$$\alpha + r = \frac{J_3 - J_2}{J_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (117)$$

Schwieriger ist das Reflexionsvermogen zu ermitteln. Kurlbaum[5]) und spater R. Ladenburg[1]) fanden das Reflexionsvermögen dadurch, daß sie die Strahlung der Sonne oder einer Bogenlampe einmal an der Flamme und das andere Mal an einer weißen Gipsflache von etwa gleicher Gestalt wie die Flamme reflektieren ließen. Die weiße Flache wurde als vollkommen, und zwar diffus reflektierend angenommen.

Für die Kerzenflamme ergab sich, ebenso wie für die Acetylenflamme, im roten Licht ein Reflexionsvermögen r von etwa 0,01. Nimmt man das Absorptionsvermögen α zu 0,1 an, so folgt hieraus bei der Temperatur $t = 1700^0$ nur ein Unterschied von etwa 15^0 zwischen T und T_1, der bei der Unsicherheit der Flammentemperatur zu vernachlässigen ist Es ist also innerhalb dieser Genauigkeitsgrenzen erlaubt, direkt Gleichung (116) anzuwenden.

Statt eines schwarzen Körpers, dessen Temperatur man nur langsam verändern kann, bedient man sich zur Temperaturmessung der Flammen sehr zweckmaßig einer auf schwarze Temperatur geeichten Nernstlampe, die man schnell auf wechselnde Helligkeit bringen kann [vgl. Kurlbaum und G. Schulze[1])].

Macht man eine an sich dunkle Flamme durch Salzdämpfe leuchtend, so gelingen die Beobachtungen sehr scharf, wenn man auf die Umkehr der Spektrallinien einstellt [Féry[2]), Kurlbaum und Schulze[2]), E. Bauer[1])]. Es ist indessen nicht sicher, ob es sich im Fall der leuchtenden Salzdämpfe um reine Temperaturstrahlung

handelt [vgl. Pringsheim[1, 2]), Paschen[3]), Fredenhagen[1])]. Kurlbaum und Schulze fanden die Temperatur etwas abhängig von der Art des Salzes, das in die Flamme eingeführt wird, und von der Farbe der Flamme. Bauer[2]) sowohl wie H. Kohn[1]) erklären diese Erscheinung allerdings aus der ungleichförmigen Temperatur der Flamme, und weisen darauf hin, daß sie nicht auftritt, wenn man nur eine schmale Zone einer ausgedehnten Flamme färbt. Für diese Versuche eignet sich der Mékerbrenner sehr gut, mit dem man Flammen von mehreren Zentimetern Breite erzeugen kann.

Statt nach der sehr eleganten Kurlbaumschen Methode kann man die Temperatur der Flammen auch auf dem allgemein gangbaren Wege bestimmen, nämlich durch Beobachtung der emittierten Energie und des Absorptionsvermögens der Flamme.

Das Absorptionsvermögen findet man unter Vernachlässigung des Reflexionsvermögens mit Hilfe von Gleichung (117). Von den auf diese Weise ermittelten Zahlen seien folgende genannt. Nach Ladenburg[1]) beträgt das Absorptionsvermögen der Hefnerlampe für $\lambda = 0{,}66\,\mu$ etwa 0,11 und nimmt mit zunehmender Wellenlänge langsam ab. Für $\lambda = 3{,}0\,\mu$ ist das Absorptionsvermögen 0,006. Bei der Acetylenlampe herrschen ähnliche Verhältnisse. Ihr Absorptionsvermögen ist für $\lambda = 0{,}66$ bzw. $2{,}0\,\mu$ zu 0,064 bzw. 0,025 beobachtet worden. Stewart[1]) fand für die Acetylenflamme das Absorptionsvermögen der Gesamtstrahlung zu 0,03 bis 0,04. H. Schmidt[1]) hat das Absorptionsvermögen des Bunsenbrenners für $\lambda = 3\,\mu$ zu 0,02, für $\lambda = 4{,}4\,\mu$ zu 0,18 (Maximum), für $\lambda = 4{,}6\,\mu$ zu 0,08 angegeben

Unter Anwendung der Strahlungsgesetze sind folgende Flammentemperaturen t (auf 50° abgerundet) gemessen worden:

Kerze	1450°	Kurlbaum und Schulze[2])
Hefnerkerze	1450	Ladenburg[1])
Spiritusflamme	1450	Kurlbaum und Schulze[2])
Bunsenflamme	1700	„ „ „
Bunsenflamme	1700	Schmidt[1])
Acetylenflamme	1850	Ladenburg[1])
Wasserstoffflamme	1900	Kurlbaum und Schulze[2])
Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläseflamme	2200	Féry[2])
Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläseflamme	2400	„

Wegen der Zweifel, die über die Anwendbarkeit der Strahlungsgesetze auf die Flammen, insbesondere der künstlich gefärbten, an sich nicht leuchtenden, bestehen, ist es sehr wünschenswert, ihre Temperatur noch auf gänzlich andere Weise zu bestimmen. — Wollte man etwa ein Thermoelement direkt in die Flammen führen oder ein Platinblech in ihr zum Glühen bringen und dessen Tempe-

ratur auf optischem Wege messen, so erhielte man stets zu niedrige Werte, da alle in die Flamme gebrachten Körper beträchtlich stärker ausstrahlen als die Flamme selbst.

E. L. Nichols[1]) hat ein Thermoelement bis auf verschiedene genau gemessene Entfernungen an die Flamme herangeführt und durch Extrapolation auf die Entfernung 0 für die Acetylenflamme $t = 1900$, für die Bunsenflamme $t = 1750$ gefunden. Waggener[1]) hat Thermoelemente (Platin gegen Platinrhodium) verschiedener Dicke direkt in die Bunsenflamme gebracht und durch Extrapolation auf die Dicke 0 die Temperatur der Flamme zu 1750° gefunden.

Berkenbusch[1]) brachte ebenfalls ein Thermoelement direkt in die Flamme und ersetzte seine Wärmeverluste infolge der Ausstrahlung durch wieder zugeführte elektrische Energie. Um dies ausführen zu können, stellte er den Wattverbrauch des außerhalb der Flamme, und zwar im Vakuum auf elektrischem Wege geheizten Drahtes als Funktion der Temperatur des Thermoelementes dar, Kurve A. In der Flamme führte er dem Thermoelement ebenfalls verschieden große elektrische Energien zu, die als Funktion der Temperatur durch eine Kurve B darstellbar seien. Beide Kurven schneiden sich in einem Punkte Bei der zugehörigen Temperatur ist der Wattverbrauch in der Flamme gerade so groß wie im Vakuum. Bei dieser Temperatur wird der ganze Strahlungsverlust auf elektrischem Wege gedeckt und es besteht Wärmegleichgewicht zwischen Flamme und Draht, das Thermoelement zeigt also die Temperatur der Flamme an. Kurve B verläuft weniger steil als Kurve A, denn im Vakuum findet keine Konvektion statt, während in der Flamme bei geringerer elektrischer Heizung Wärme von der Flamme zum Draht, bei stärkerer Heizung im umgekehrten Sinne fließt.

Diese Methode ist von H. Schmidt[1]) etwas abgeändert und verbessert worden. Statt eines Thermoelementes bediente er sich eines Platindrahtes, dessen Temperatur er auf optischem Wege maß und dessen Verlust durch Wärmestrahlung er außerhalb der Flamme (unter Vermeidung des Vakuums) durch eine geeichte Thermosäule in absolutem Maß bestimmte. Innerhalb der Flamme wurde bei verschieden starker elektrischer Heizung gleichzeitig mit der Temperatur des Drahtes der Wattverbrauch gemessen, der nun ebenfalls in absolutes Maß umzurechnen war und die Summe der Verluste durch Strahlung und Konvektion lieferte. Die Durchschnittstemperatur der Bunsenflamme ergab sich zu $t = 1640°$, für die heißeste Stelle wurde $t = 1800°$ gefunden.

§ 69. Temperatur der Sonne.

Will man die Strahlungsintensität der Sonne für den Fall ermitteln, daß keine Absorption in der Erdatmosphäre stattfindet, so muß man das Absorptionsvermögen der Luft für die einzelnen Wellenlängen bestimmen, auch da, wo keine Absorptionsbanden der Kohlensäure und des Wasserdampfes vorhanden sind. Dies kann geschehen, wenn man die Strahlungsintensität in dem betreffenden Wellenlängenbereich bei verschieden hohem Sonnenstand, also bei verschiedener Schichtdicke der Luft, beobachtet. Die Schichtdicke möge bei zenitalem Stande mit 1 bezeichnet werden. Ist die Sonne um den nicht sehr großen Winkel α davon entfernt, so berechnet sich die Schichtdicke, wenn man von der Krümmung der Erde absieht, zu $\frac{1}{\cos\alpha}$. Nennt man a den Absorptionskoeffizienten (der dadurch definiert ist, daß die Intensität J durch die Schicht der Dicke dx um den Betrag $aJ\,dx$ geschwächt wird) für die betreffende Wellenlänge und J_0 die Strahlungsintensität bei der Schichtdicke 0, so beobachtet man, dem bekannten Absorptionsgesetz entsprechend, zu zwei verschiedenen Tageszeiten die Intensitäten

$$J_1 = J_0 e^{-\frac{a}{\cos\alpha_1}} \quad \text{und} \quad J_2 = J_0 e^{-\frac{a}{\cos\alpha_2}},$$

woraus sich die Größe

$$a = \frac{l n \frac{J_1}{J_2}}{\frac{1}{\cos\alpha_2} - \frac{1}{\cos\alpha_1}}$$

ergibt. Ist α weit von 0 entfernt, muß man genauer rechnen und statt $\frac{1}{\cos\alpha}$ setzen

$$\int\limits_0^\infty \frac{f(h)\,dh}{\left[1 - \left(\frac{R}{R+h}\sin\alpha\right)^2\right]^{1/2}},$$

wobei R den Erdradius und $f(h)$ die Dichte der Luft in der Höhe h über der Erdoberfläche bedeutet, so daß also

$$\int\limits_0^\infty f(h)\,dh = 1 \text{ ist.}$$

Den Durchlässigkeitsfaktor der Luft e^{-a}, d. h. den Bruchteil der Sonnenstrahlung, der bei senkrechter Inzidenz auf die Erde gelangt, fand Kurlbaum [6]) in Ägypten bei klarem Himmel und für sicht-

bares Licht zu 0,88 bis 0,80. Die Durchlässigkeit nimmt mit abnehmender Wellenlänge deutlich ab. Ähnliche Berechnungen stellten Abbot und Fowle[1, 4]) für das zwischen 0,37 und 2,5 μ liegende Sonnenspektrum an, indem sie sich eines selbstregistrierenden Bolographen bedienten, der das ganze Sonnenspektrum innerhalb 11 Minuten aufzunehmen gestattet. Derartige Messungen sind nicht nur für die Kenntnis der Teilstrahlung, sondern auch der Gesamtstrahlung der Sonne (Solarkonstante) durchaus nötig. Man würde zu einem falschen Resultat für die Solarkonstante kommen, wenn man für alle Wellenlängen denselben mittleren Absorptionskoeffizienten ansetzte.

Das Energiespektrum der Sonne, wie es sich ergibt, wenn man die Beobachtungen wegen der Energieabsorption innerhalb der Erdatmosphäre korrigiert, ist zweifellos durch die Sonnenatmosphäre selbst stark verzerrt, auch wenn man die Stellen der schmalen Fraunhoferschen Linien und der breiteren Absorptionsbanden überbrückt. Schon die Tatsache, daß der Rand der Sonne eine tiefere Temperatur zu haben scheint als die Mitte, beweist, daß in ihrer Atmosphäre starke Absorption stattfindet. Ferner ist es nach Abbot und Fowle[4]) sehr wahrscheinlich, daß infolge der Diffusion des Lichtes an den Molekülen der Photosphäre die zu uns gelangenden kurzwelligen Strahlen aus viel höher gelegenen und folglich kälteren Schichten der Sonne stammen als die langwelligeren. Aus diesem Grunde muß die Intensität der kurzwelligen Strahlen des Sonnenspektrums zu gering erscheinen im Vergleich zu den langwelligen und es folgt ferner, daß die Energiekurve der Sonne auf keine Weise mit derjenigen eines schwarzen Körpers zur Deckung zu bringen ist, selbst wenn man annimmt, daß sie als schwarzer Körper strahlen müßte, wenn sie in genügend dicken Schichten gleichmäßige Temperatur besäße.

Im Gegensatz zu diesen Erwägungen nahm Goldhammer[1]) an, daß alle Sonnenstrahlung im wesentlichen aus ein und derselben Schicht ganz bestimmter Temperatur stammt. Er stellte sich die Aufgabe, die schwarze Temperatur dieser Schicht für verschiedene Wellenlängen zu berechnen. Er legte seinen Betrachtungen die von Langley beobachteten Energiekurven (Ordinate: Intensität; Abszisse: Wellenlänge) der Sonne zugrunde, deren von der Abszissenachse begrenzten Flächeninhalt er gleich der Gesamtenergie setzte, die die Sonne pro Quadratzentimeter ihrer Oberfläche ausstrahlt. Diese Größe ist aus der Solarkonstanten sowie den Dimensionen der Sonne und der Erdbahn zu ermitteln. So konnte er die Strahlungsintensität J der Sonne für irgend eine Wellenlänge λ in absolutem Maß ermitteln.

Dann berechnete er die schwarze Temperatur S für diese Wellenlänge, indem er nach Gleichung (99)

$$J = c_1 \lambda^{-5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda S}} - 1\right)^{-1}$$

setzte. Die Konstanten dieser Gleichung sind bekannt [vgl Gl. (100) und (101)]. Den höchsten Wert von S, nämlich $S = 10040^0$, der also der wahren Temperatur T der Sonne am nächsten kommt, fand er für $\lambda = 2{,}0\,\mu$.

Auf Grund ihrer neueren Messungen der Energiekurve und der Solarkonstanten haben später Abbot und Fowle[8]) diese Rechnung wiederholt, wobei sich im Maximum (und zwar für $\lambda = 1{,}79\,\mu$) $S = 6820^0$ ergab. Für die übrigen Wellenlängen blieb S in der Nähe von 6200^0 absolut.

Kurlbaum[9]) fand nach der Methode der Isochromaten die schwarze Temperatur der Sonne für sichtbares Licht zu etwa 6000^0 absolut, ohne daß sich diese Zahl deutlich von der Wellenlänge, die zwischen 0,49 und 0,65 μ variierte, abhängig zeigte Über die Abschwächung der Sonnenhelligkeit auf eine mit dem optischen Pyrometer meßbare Größe siehe § 58.

Unter der Voraussetzung, daß die Sonnenstrahlung identisch ist mit der Strahlung eines schwarzen Körpers, läßt sich die Temperatur der Sonne noch auf zwei andere Methoden berechnen.

Aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz [Gl. (89a)] folgt, wenn man die Solarkonstante nach den neuesten Beobachtungen von Abbot und Fowle[2]) zu 1,932 Cal pro Minute und Quadratzentimeter annimmt, wenn man ferner die Strahlungskonstante $\sigma = 5{,}6 \,.\, 10^{-12}$ Watt oder $80{,}3 \,.\, 10^{-12}$ Cal pro Minute, den Sonnenradius zu $r = 696 \,.\, 10^3$ km und den Radius der Erdbahn zu $R = 149{,}56 \,.\, 10^6$ km ansetzt, die Temperatur der Sonne aus der Gleichung

$$80{,}3 \,.\, 10^{-2} \left(T^4 - 273^4\right) = 1{,}932 \left(\frac{R}{r}\right)^2.$$

Hieraus findet man $T = 5774^0$.

Das Wiensche Verschiebungsgesetz liefert, wenn man mit Abbot die Wellenlänge maximaler Energie $\lambda_m = 0{,}433$ setzt, die Temperatur $T = 6680$. Die Bestimmung von λ_m ist sehr schwierig, da im Sonnenspektrum in der Tat zwei Maxima vorhanden sind, die durch ein Absorptionsgebiet in der Gegend der G-Linien getrennt werden. Zweifellos aber liegt das Maximum des Sonnenspektrums im äußersten Violett und wird erst durch die Erdatmosphäre bis ins Gelb verschoben.

Nach der Anschauung **Abbots** und **Fowles** ist die Temperatur der Sonne keine scharf definierte Größe. Darum ist es nicht überraschend, daß die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Sonnentemperatur so weit auseinander liegende Werte liefern.

Sechstes Kapitel.

Erzeugung konstanter Temperaturen und Fixpunkte.

§ 70. Erzeugung hoher Temperaturen.

Joulesche Wärme. Für wissenschaftliche Zwecke erzeugt man hohe Temperaturen fast ausschließlich durch elektrische Energie. Als Material für die Heizspulen dient für Temperaturen bis 600° Konstantan, bis 1100° Nickel oder Chromnickel (letzteres von hohem spezifischen Widerstand und geringem Temperaturkoeffizienten). Darüber hinaus bis 1600° kann man jeden Ofen durch eine stromdurchflossene Platinspirale heizen. Dieselbe stellt man, um möglichst geringe Mengen des kostbaren Metalles zu verwenden, aus Platinfolie her, die um Röhren aus Porzellan (bis 1200°), Marquardtscher Masse (bis 1500°) oder für noch höhere Temperaturen aus Spinellmasse (gasdicht bis $t = 1800°$) Magnesia oder Cirkonoxyd herumgewunden wird. Eine sehr gleichmäßige Heizung erzielt man, wenn man die Spirale durch eine dünne zylindrische Platinhaut ersetzt, die der Länge nach vom Strom durchflossen wird.

Äußere Wärmeverluste sucht man durch geeignete Schutzrohre aus Porzellan und Asbest möglichst zu vermeiden (vgl. § 72). **Day** hat unter bedeutender Ersparung von Energie eine Heizspule aus Platindraht in das feuerfeste Rohr hineingewickelt. Zu diesem Zweck spulte er den Platindraht zunächst auf einen Holzkern auf, der aus fünf einzelnen Teilen lose zusammengesetzt war. Über diesen Kern wurde das etwas weitere Rohr geschoben und mit Magnesiazement festgekittet. Nach dem Trocknen lassen sich die fünf Holzteile einzeln aus dem Rohr entfernen.

In frei glühenden Platinröhren kann man Temperaturen bis 1700° erzeugen.

Von höher schmelzenden Metallen gibt es keins, das so leicht zu bearbeiten ist und gleichzeitig auch nur annähernd so wenig zur

Oxydation neigt wie Platin. Iridium kann man zwar noch an de Atmosphäre gluhen, aber es geht dabei unter starkem Materialverlus in eine fluchtige Sauerstoffverbindung über.

v Wartenberg[3, 4]) hat ein Wolframrohr im Vakuum durc Wechselstrom geheizt und dadurch Temperaturen bis $t = 2600^0$ erziel Wegen der starken Warmestrahlung des Rohres muß das Gehaus des Ofens standig von Wasser umspult werden — Das Wolframroh stellt man dadurch her, daß man einen Brei von Wolframpulve und Starkekleister in eine Form preßt Nach oberflächlicher Trock nung wird das Rohr in einem Wasserstoffstrom bei etwa 1200° ge brannt. Man erhalt so ein festes Rohr, das sich leicht dunnwandige feilen laßt. Eines ähnlichen Ofens haben sich auch E. Tiede un(Fr. Fischer[1]) bedient.

W. C. Forsythe[1]) hat nach dem Vorgang von Arsem[1]) un(King[1]) einen elektrischen Ofen konstruiert, der Temperaturen bi. 3100° zu erzeugen gestattet. Der wesentliche Teil des Ofens besteh aus einem im Vakuum angeordneten 30 cm langen, 1,5 cm weite und 0,3 cm dicken Rohr aus Acheson Graphit, das direkt vom elek trischen Strom durchflossen wird und mit der Achse vertikal gestell ist. Der Ofen kann durch ein Graphitplättchen, das, von einen Graphitstab gehalten, von unten bis zur Mitte des Rohres geführ wird, leicht zum schwarzen Körper gemacht werden. Bei der hochster Temperatur erfordert er 1400 Amp. bei 25 Volt. — Zum Schutz geger Wärmeverluste umgibt man das Graphitrohr mit zwei konzentrischer Kohlerohren und einer Schicht Speckstein. Das Ganze hängt ar dem oberen Deckel eines starkwandigen eisernen Gefaßes, das gas dicht abgeschlossen ist und von außen durch stromendes Wasser kühl gehalten wird. Den elektrischen Strom führt man dem Graphitrohr durch kupferne Rohren zu, die ebenfalls durch Wasser gekuhlt werden. Bei Temperaturen bis zu $t = 2950^0$ hält ein solcher Ofen zwei oder drei Heizungen aus. Oberhalb 3000° betragt seine Lebensdauer aber nur wenige Minuten.

Einen ähnlichen Ofen, bei dem statt des Graphitrohres ein Kohlerohr verwendet wird, hat Ruff[1]) beschrieben und bis 2700° erprobt. Warburg und Leithäuser[1]) benutzten ein im Vakuum geheiztes Kohlerohr als schwarzen Körper bis 2500°. Die Warmeverluste des Rohres verringerten sie in wirksamer Weise durch einen Mantel von Kohlekörnern (Kryptol) oder ausgeglühter Holzkohle.

Lichtbogen. Die höchste Temperatur, welche wir auf künstlichem Wege erzeugen und längere Zeit aufrecht erhalten können, ist diejenige des Kohlelichtbogens. Sie schwankt um etwa 100° je

nach der Stromstarke und der Art der Kohle und beträgt, wenn man die Kohle im sichtbaren Teil des Spektrums als schwarzen Strahler ansehen darf, am positiven Krater etwa $t = 3500^0$. Es ist indessen moglich, daß die im elektrischen Lichtbogen glühende Kohle ein niedrigeres Emissionsvermogen besitzt als der schwarze Korper, und daß die Temperatur infolgedessen um einige 100° zu niedrig angegeben ist. Die Literatur über die Temperatur des Kohlelichtbogens haben Waidner und Burgess [1]) zusammengestellt.

Für starke Erhitzung geringer Metallmassen oder geringer Gasmengen gibt es andere Methoden, die nicht auf die Joulesche Wärme des elektrischen Stromes gegründet sind.

Wehneltkathode. Nach Wehnelt [1]) kann man durch ein Entladungsrohr Strome bis 20 Amp. senden, wenn man als Kathode ein mit Calciumoxyd überzogenes Platinblech von einigen Quadratzentimetern Oberflache verwendet, das man elektrisch bei etwa 1300° gluht. Man kann mit Spannungen von etwa 100 Volt arbeiten. Ein großer Teil der durch die Rohre fließenden elektrischen Energie wird an der Anode verbraucht Wählt man dieselbe klein, so daß die Energie auf einen engen Raum konzentriert wird, so kann man sehr hohe Temperaturen (bis 3000°) erzeugen v. Wartenberg [2]) hat auf diese Weise einen 4 mm dicken Wolframstab, den er zur Anode machte, geschmolzen, und Wehnelt und Miculescu [1]) haben Cd, Zn, Mg, Bi nach der gleichen Methode zum Sieden gebracht

Gasexplosion. Durch Explosion von Gasgemischen erzielt man Temperaturen von 3300° und mehr Diese Methode ist zur Heizung von Gasen, deren spezifische Warme bestimmt werden soll, häufig angewendet worden, z. B. von Mallard und Le Chatelier [1]), Langen [1]) und Pier [1]). Als explosibles Gemisch verwendet man Sauerstoff mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder Acetylen. Durch Verbrennen von Cyan in Sauerstoff erreichten Berthelot und Vielle [1]) sogar Temperaturen von $t = 4600^0$. Man schließt die Gase in eine sehr feste Bombe ein und entzundet sie durch einen elektrischen Funken. Die erzielte Temperatur wechselt je nach der Zusammensetzung des explosiblen Gemisches und der ihm beigemengten nicht brennbaren Gase.

Wahrend der Explosion erfolgt die Erwärmung der Gase so schnell und klingt so schnell wieder ab, daß kaum ein Thermometer zu folgen imstande wäre. Auch könnte leicht durch die Wärmekapazitat des Thermometers eine erhebliche Störung hervorgerufen werden. Man beobachtet darum den bei der Explosion auftretenden Druck P (bis 10 oder 12 Atm.) des Gases und berechnet aus ihm und dem Anfangsdruck P_0 mit Hilfe der Gesetze für das ideale Gas

die erreichte Temperatur. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß die Zahl der Moleküle vor und nach der Explosion je nach der Reaktion eine andere ist. Ist das Verhältnis der Moleküle vor und nach der Explosion $\frac{n_0}{n}$, so ergibt sich die absolute Maximaltemperatur der Explosion zu

$$T = \frac{P}{P_0} \frac{n_0}{n}.$$

Den Gasdruck P kann man aus der Verbiegung einer elastischen Metallmembran bestimmen, durch die die Explosionsbombe an einer Stelle ihrer Oberfläche gegen die Atmosphäre abgeschlossen ist, vgl. z. B. Pier [1]). Die Eichung der Membran erfolgt empirisch durch statisch hergestellte Drucke

§ 71. Erzeugung tiefer Temperaturen.

Zur Erzeugung tiefer Temperaturen stehen nicht so einfache Mittel zur Verfügung, wie wir sie durch die Energie des elektrischen Stromes zur Herstellung beliebig hoher Temperaturen besitzen.

Dennoch sind in der letzten Zeit sehr große Fortschritte in der Erreichung immer tieferer Temperaturen gemacht worden. Dies war nur möglich durch die Anwendung doppelwandiger versilberter Glasgefäße mit hoch evakuiertem Zwischenraum. Diese Gefäße heißen nach dem englischen Physiker Dewar, der sie 1892 unabhängig von dem Deutschen Weinhold erfand und sie durch seine Arbeiten bekannt machte. Die thermische Isolation der Dewarschen Flaschen ist außerordentlich groß. Man kann in ihnen flüssige Luft mehrere Tage halten, bis sie gänzlich verdampft ist

Die üblichen Kältemischungen reichen nur bis etwa -20^0. Sie beruhen darauf, daß bei einer Mischung von Salz mit Eis und Wasser das Eis schmilzt und die dazu nötige Wärmemenge der umgebenden Flüssigkeit entzogen wird. Die Abkühlung schreitet so lange fort, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen der Salzlösung und dem Eis eintritt oder alles Eis geschmolzen ist. Es ist kaum möglich auf diese Weise Temperaturen unterhalb -30^0 herzustellen.

Verhältnismäßig leicht zu erzeugen ist eine Temperatur von etwa -78^0 dadurch, daß man die flüssige Kohlensäure aus den käuflichen Bomben schnell ausströmen läßt. Die Verdampfung der Flüssigkeit tritt hierbei so heftig ein, daß die Kohlensäure zu einer weißen pulverigen Masse gefriert, die an der Atmosphäre sublimiert. Faraday war der erste, der feste Kohlensäure zu erzeugen verstand. Die hierzu nötige flüssige Kohlensäure kann man bei gewöhnlicher

Temperatur, allerdings nur unter stark erhöhtem Druck, herstellen. Die kritische Temperatur der Kohlensäure beträgt + 31°, ihr kritischer Druck 73 Atm.

Flüssige Luft. In dem siedenden Sauerstoff und in der siedenden Luft besitzen wir Temperaturbäder von — 183 und — 193°, die sehr große Bedeutung erlangt haben. Diese Temperaturen sind auf einfachem Wege aber nur da zu verwirklichen, wo flüssige Luft und flüssiger Sauerstoff zum Handelsartikel geworden sind, wie es z. B. in Berlin der Fall ist. Anderenfalls werden beträchtliche Hilfsmittel erfordert.

Die kritische Temperatur des Sauerstoffs ist — 119°. Man mußte das Gas also mindestens auf diese Temperatur abkühlen, bevor man es, ebenso wie die Kohlensäure, allein durch Kompression verflüssigen kann. In der Tat ist der erste flüssige Sauerstoff ebenso wie flüssiger Stickstoff und flüssige Luft nach diesen Verfahren von Pictet im Jahre 1877 dargestellt worden. Er wandte zu diesem Zweck zum ersten Male die sogenannte Kaskadenmethode an, durch die man stufenweise zu tieferen Temperaturen gelangen kann. Er ging davon aus, daß er schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur durch Druckerhöhung verflüssigte und dann durch stark reduzierten Druck zum Sieden brachte, wodurch er eine Temperatur von etwa — 70° erzeugen konnte. Bei dieser Temperatur verflüssigte er unter gleichzeitiger Druckerhöhung Stickoxydul, das nun seinerseits unter reduziertem Druck zum Sieden gebracht, eine Temperatur von — 140° annimmt. Damit war die kritische Temperatur von Sauerstoff und Stickstoff unterschritten und die Verflüssigung dieser Gase unter reine Kompression ermöglicht. Schweflige Säure und Stickoxydul befanden sich in geschlossenen Röhrensystemen (Kreisläufen). Durch Saugpumpen wurde der Druck der siedenden Flüssigkeiten an der einen Stelle des Kreislaufes künstlich erniedrigt und sodann die entstehenden Dämpfe an einer anderen Stelle des Kreislaufes durch Druckpumpen wieder verflüssigt.

Auch Kamerlingh Onnes bedient sich in seinem Leidener Laboratorium der Kaskadenmethode, um Luft in großen Mengen (bis zu 50 Liter pro Tag) zu verflüssigen. Er ordnet zu dem Zweck drei Kreisläufe hintereinander an, die er mit Methylchlorid, CH_3Cl (normaler Siedepunkt $t_s = -24°$), Äthylen, C_2H_4 ($t_s = -103°$) und Sauerstoff, O_2 ($t_s = -183°$), beschickt. Der unter reduziertem Druck siedende Sauerstoff besitzt eine genügend tiefe Temperatur, um Luft bei Atmosphärendruck verflüssigen zu können.

C. v. Linde [1]) hat ein gänzlich anderes Prinzip angewendet, durch das es auf direktem Wege, ohne Vorkühlung möglich ist, große Mengen flüssiger Luft herzustellen. Der Grundgedanke ist, daß sich das Gas bei plötzlicher Expansion infolge des Joule-Thomson-Effektes abkühlt. Durch das sogenannte Gegenstromprinzip (von William Siemens zuerst angegeben), welches bewirkt, daß das dem Expansionsventil neu zuströmende Gas von dem bereits expandierten vorgekühlt wird, steigert sich die Kühlwirkung des Joule-Thomson-Effektes dauernd, bis schließlich die Verflüssigung eintritt. Linde komprimierte die Luft auf 65 Atm. und ließ sie auf 22 expandieren. Nahezu gleichzeitig mit ihm hat Hampson in England nach derselben Grundidee einen Apparat zur Luftverflüssigung konstruiert, bei dem die Luft von 200 Atm. auf 1 Atm. entspannt wird.

Ein drittes Prinzip zur Luftverflüssigung ist von Claude [1]) angewendet worden. Er dehnt die Luft unter Leistung äußerer Arbeit in einer Kolbenmaschine aus, wobei sie sich bis zur Verflüssigung abkühlt.

Flüssiger Wasserstoff. Flüssiger Wasserstoff ($t_s = -253^0$) steht bisher nur wenigen Laboratorien zur Verfügung. Die Kaskadenmethode versagt in diesem Falle, da die kritische Temperatur des Wasserstoffs bei -240^0 liegt, und wir bisher keine Körper kennen, die in dem ganzen Intervall zwischen dieser Temperatur und dem Erstarrungspunkt von Sauerstoff flüssig bleiben, so daß sie für weitere Kreisläufe, die sich an denjenigen des Sauerstoffs anschließen könnten geeignet wären.

Zur Verflüssigung des Wasserstoffs kommt bisher nur der Joule-Thomson-Effekt in Betracht. Durch diesen Prozeß wird aber nicht in jedem Falle eine Abkühlung bewirkt, sondern er kann unter Umständen, wenn die Ausgangstemperatur zu hoch liegt, auch Erwärmung verursachen. Dies letztere ist bei gewöhnlicher Temperatur für Wasserstoff der Fall. Der sogenannte Inversionspunkt des Wasserstoffs, d. h. derjenige Punkt, bei dem der Joule-Thomson-Effekt weder Abkühlung noch Erwärmung hervorruft, liegt für Wasserstoff bei etwa -80^0 (er ist etwas vom Druck abhängig § 8). Bei Luft liegt der gleiche Punkt beträchtlich über $+100^0$ [vgl. Olszewski [3,4])]. Nur unterhalb des Inversionspunktes tritt bei der Expansion die gewünschte Abkühlung ein, und zwar um so lebhafter, je weiter man vom Inversionspunkt entfernt ist. Unter normalem Druck siedende flüssige Luft bietet also ein vortreffliches Hilfsmittel dar, um den Wasserstoff vorzukühlen, ehe er nach dem Lindeschen Prinzip dem Ver-

fahren zur Verflüssigung unterworfen wird. Dewar ist es im Jahre 1898 gelungen, auf diese Weise zum ersten Male flüssigen Wasserstoff zu erzeugen.

Es ist besonders darauf zu achten, daß der Wasserstoff von Luft und Kohlensaure völlig befreit ist, denn diese Gase befinden sich bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs längst in festem Zustand und verstopfen daher sehr leicht die engen und langen Röhren oder das Ventil des Gegenstromapparates. Sehr reinen für die Verflüssigung besonders geeigneten Wasserstoff bezieht man von der Fabrik Heyden in Dresden-Radebeul. Hat man einmal flüssigen Wasserstoff, so kann man mit dessen Hilfe große Mengen noch lufthaltigen Gases sehr leicht reinigen, indem man sie auf jene tiefe Temperatur abkühlt, wo auch die letzten Spuren von Sauerstoff und Stickstoff ausfrieren [vgl. K Onnes[8])]. Im Leidener kryogenen Laboratorium können an einem Tage 20 Liter flüssigen Wasserstoffs hergestellt werden. Einrichtungen zur Verflüssigung von Wasserstoff sind unter anderem beschrieben von Olszewski[5]), Lilienfeld[1]), Nernst[2]). Der von Nernst konstruierte Apparat ist zur Herstellung kleiner Mengen (1 bis 2 Liter) flüssigen Wasserstoffs sehr geeignet.

Flüssiges Helium. Die allertiefsten Temperaturen, nämlich diejenigen des flüssigen Heliums, können bisher nur in dem Laboratorium von Kamerlingh Onnes in Leiden erzeugt werden, wo im Juli 1908 zum ersten Male die Verflüssigung dieses seltenen Gases gelang.

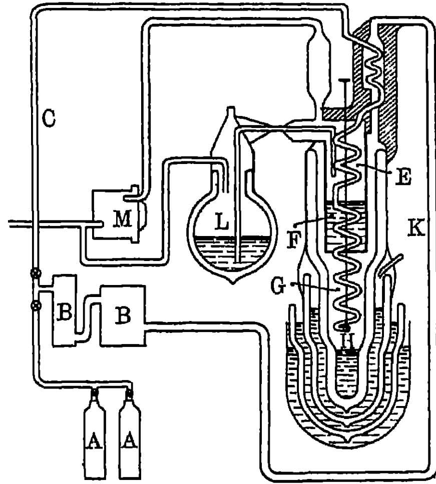
Durch ausgedehnte Versuche über die Zustandsgleichung des Heliums war Onnes zu dem Ergebnis gelangt, daß in qualitativer Übereinstimmung mit den Schlüssen aus der van der Waalsschen Gleichung (§ 8) die Verflüssigung des Heliums nach dem Lindeschen Verfahren gelingen mußte, wenn die Vorkühlung mit flüssigem Wasserstoff, der unter reduziertem Druck siedet, erfolgt. In der Tat gelang es ihm [Onnes[7])], auf diese Weise etwa 100 ccm flüssigen Heliums herzustellen. Verbraucht wurden dabei 20 Liter flüssigen Wasserstoff, zu deren Herstellung wiederum etwa 50 Liter flüssige Luft aufgewendet wurden.

Fig. 33 (entnommen aus K. Onnes Leiden Comm. Suppl. 21, S. 13) veranschaulicht in schematischer Weise den Apparat zur Verflüssigung des Heliums, der dem Apparat für die Verflüssigung des Wasserstoffs in kleineren Dimensionen nachgebildet ist.

Das sehr gut gereinigte gasförmige Helium (200 Liter unter Atmosphärendruck) befindet sich in den Bomben A und wird, mit Hilfe der Kompressoren B auf einen Druck von 100 Atm. gebracht,

durch die Rohrleitung $CEFG$ getrieben. Bei H ist ein regulierbares Ventil angeordnet, dort findet die Entspannung des Heliums statt. Das flüssige Helium wird in einem Dewargefäß aufgefangen, während der noch gasförmig bleibende Teil nach oben entweicht. Er dient zum Vorkühlen der Spirale G, wird sodann durch das Rohr K zum Kompressor B geführt, um, wieder auf höheren Druck gebracht, von neuem den Kreislauf zu beginnen. Die Spiralen E und F sind in einem Gefäß angeordnet, in dem Wasserstoff bei -258^0 siedet. Der Wasserstoff wird aus der Vorratsflasche L entnommen. Sein Dampfdruck und somit auch seine Siedetemperatur werden durch die Pumpe M reguliert.

Fig. 33.



Um sich durch den Augenschein von der Verflüssigung des Heliums überzeugen zu können, darf das Dewargefäß nicht versilbert sein. Zum besseren Wärmeschutz ist es von einem zweiten und dritten durchsichtigen Vakuummantel umgeben, die mit flüssigem Wasserstoff und flüssiger Luft gefüllt sind. Die äußerste Hülle ist endlich ein Gefäß mit Alkohol von Zimmertemperatur, wodurch verhindert wird, daß sich auf dem äußersten Vakuumgefäß Wasserdampf niederschlägt. Auf diese Weise wird vollständige Durchsichtigkeit aller Gefäße erzielt. Indessen muß man dafür sorgen, daß der flüssige Wasserstoff nicht mit Luft in Berührung kommt, da diese dann sofort fest wird und eine Trübung des flüssigen Wasserstoffs herbeiführt.

Erreichung des absoluten Nullpunktes. Kamerlingh Onnes ließ Helium unter reduziertem Druck sieden und ist auf diese Weise bis herab zu $T = 1{,}5^0$ gelangt. Es entsteht nun die Frage, ob es möglich ist, in dieser Richtung noch weiter vorzudringen und etwa dem absoluten Nullpunkt beliebig nahe zu kommen.

Mit Hilfe eines Carnotschen Kreisprozesses (§ 5) ist die Erreichung des absoluten Nullpunktes nicht möglich. Könnte man einen solchen Prozeß zwischen der Temperatur T und dem absoluten Nullpunkt $T_0 = 0$ ablaufen lassen, bei denen die Wärmemengen Q

und $-Q_0$ aufgenommen werden mögen, so wäre nach Gleichung (10) die dabei geleistete Arbeit

$$A = \frac{Q}{T}(T - T_0) = \frac{Q_0}{T_0}(T - T_0) = Q,$$

d. h. die gesamte, aus dem Wärmebehälter wärmerer Temperatur entnommene Wärmemenge würde in Arbeit verwandelt werden. Das würde aber, da dieser Vorgang beliebig oft wiederholt werden könnte, dem zweiten Hauptsatz widersprechen. Also ist der gedachte Kreisprozeß nicht ausführbar.

In etwas anderer Weise kommt das gleiche Resultat durch das Nernstsche Wärmetheorem zum Ausdruck. Sind T und T_0 irgendwelche sehr benachbarte Temperaturen ($T = T_0 + dT$), zwischen denen man einen Kreisprozeß ablaufen läßt, und nennt man die bei diesem Prozeß gewonnene kleine Arbeit dA, so ist $dA = \frac{Q}{T}\, dT$. Das Nernstsche Theorem sagt nun aus, daß $\lim \frac{dA}{dT} = 0$ für $T = 0$ ist, d. h. also bei einem Carnotschen Kreisprozeß zwischen den Temperaturen dT und 0 kann überhaupt keine Arbeit geleistet werden.

Man könnte aber denken, daß durch adiabatische Dilatation eines festen Körpers der absolute Nullpunkt leicht zu erreichen sei, da ja bekannt ist, daß die spezifische Wärme der festen Körper mit abnehmender Temperatur nach Null zu konvergiert und sich diesem Grenzwert schon bei praktisch erreichbaren Temperaturen vielfach nähert. So fand Nernst[8]), daß die spezifische Wärme des Diamanten bei $T = 40^0$ verschwindet. Man brauchte also dem festen Körper während eines adiabatischen Vorgangs nur äußerst wenig Wärme zu entziehen, um ihn auf $T = 0^0$ zu bringen. Die Durchführbarkeit dieses Prozesses scheitert, wie die folgende Entwickelung zeigt, daran, daß nach dem Nernstschen Theorem [siehe Nernst[6]), Planck[1])] ebenso wie die spezifische Wärme auch der Spannungskoeffizient eines festen Körpers bei $T = 0$ verschwindet.

Aus Gleichung (4a) folgt

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + p\, dv.$$

Für den adiabatischen Fall ist $dq = 0$. Berücksichtigt man gleichzeitig Gleichung (6a) und (17), so ist

$$-\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv}{c_v}.$$

Für den Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und die spezifische Wärme mögen die Reihenentwickelungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = a_1 T + a_2 T^2 + \cdot \cdot$$

und

$$c_v = c_1 T + c_2 T^2 + \cdots$$

gelten, welche die Bedingung erfüllen, daß beide Größen für $T = 0$ verschwinden. Dann ergibt sich für sehr tiefe Temperaturen

$$-\frac{dT}{T} = \frac{a_1}{c_1} dv$$

oder nach Integration

$$ln \frac{T}{T_0} = \frac{a_1}{c_1} (v_0 - v).$$

Gehören T_0 und v_0 zum absoluten Nullpunkt, so ist die linke Seite $+\infty$ und man ersieht, daß eine unendlich große Volumenänderung erforderlich ist, um durch adiabatische Dilatation von der sehr niedrigen Temperatur T zum absoluten Nullpunkt zu gelangen.

Aber auch durch chemische Prozesse, Verdampfung, Wärmestrahlung oder Peltiereffekt ist der absolute Nullpunkt nicht erreichbar. Nernst[5]) formuliert geradezu seinen Wärmesatz dahin, daß es unmöglich ist, durch einen in endlichen Dimensionen verlaufenden Prozeß einen Körper bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen.

§ 72. Flüssigkeits- und Luftbäder konstanter Temperatur.

Will man eine physikalische oder chemische Erscheinung bei irgend einer bestimmten Temperatur beobachten, so fragt es sich zunächst, wie man die betreffende Temperatur herstellen und wie man sie genügend lange konstant halten kann. Es geschieht dies durch Bäder, in denen eine Flüssigkeit oder ein Gas durch Regulierung der Wärmezufuhr auf stets gleicher Temperatur gehalten wird oder dadurch, daß man einen Körper zum Schmelzen oder Sieden bringt und sich den Umstand zunutze macht, daß bei Änderung des Aggregatzustandes die Temperatur so lange konstant bleibt, bis dem betreffenden Körper die ganze latente Wärme zugeführt ist. Durch Flüssigkeits- und Gasbäder kann man in weiten Grenzen beliebige Temperaturen erzeugen. Der Vorgang des Schmelzens dagegen ist an eine ganz bestimmte Temperatur gebunden.

a) Oberhalb 0°. Handelt es sich um Beobachtungen in der Nähe von Zimmertemperatur, so erscheint es als das einfachste, neben das betreffende Instrument oder den Apparat ohne Anwen-

dung von Flüssigkeitsbädern ein Thermometer aufzuhängen, indem man annimmt, daß die Luft den völligen Temperaturausgleich herstellt. Wenn störende Einflüsse ausgeschlossen bleiben, so wird dies vielfach, zumal wenn keine hohen Ansprüche an Genauigkeit gestellt werden, ausreichen. Im allgemeinen ist es aber recht schwierig, die Temperatur einer Luftmasse sicher zu bestimmen.

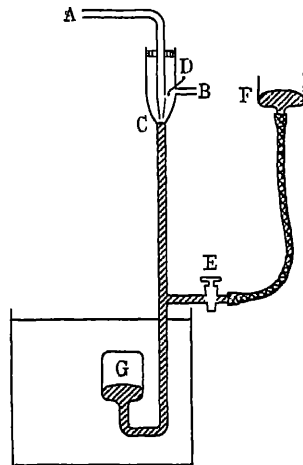
Der Grund dafür liegt in der geringen Wärmekapazität und Wärmeleitung der Gase. Bringt man ein Thermometer in völlig ruhende Luft, so werden die an das Thermometer angrenzenden Gasschichten sehr bald dessen Temperatur annehmen und das Wärmegleichgewicht zwischen dem Thermometer und der übrigen Luftmasse sehr verzögern. Besonders störend werden diese Einflüsse sein, wenn, wie häufig bei meteorologischen Messungen, das Thermometer eine ständige Wärmezufuhr durch Strahlung (von der Sonne oder dem Erdboden) erhält, während das Gas die Strahlung gleicher Wellenlänge nicht zu absorbieren imstande ist. Die geringe Wärmeleitung der Gase kann man durch Erhöhung ihrer Konvektion kompensieren, indem man das Thermometer ständig mit anderen Gasteilchen in Berührung bringt. In der Meteorologie bedient man sich zu diesem Zwecke der Schleuderthermometer, das sind Quecksilberthermometer, die man an einem Faden einige Zeit im Kreise herumschleudert, oder besser des Assmannschen Aspirationsthermometers, bei dem durch ein Uhrwerk ein kräftiger Luftstrom an einem gegen direkte Strahlung geschützten Quecksilberthermometer vorübergetrieben wird. Man muß sich indessen hüten, daß die von dem Instrument angesaugte Luft nicht etwa schon durch die Rückstrahlung des Erdbodens oder anderer Flächen erwärmt ist.

Meist verwendet man für Temperaturen zwischen 0 und 100° Wasserbäder, die den Vorzug großer Wärmekapazität besitzen. In der Nähe von Zimmertemperatur kann man die Flüssigkeitsbäder ohne weiteres in einem Dewargefäß sehr lange konstant halten. Überschreitet ihre Größe 2 bis 3 Liter, so muß man einfache Gefäße wählen und den Wärmeausgleich mit der Umgebung kompensieren. Man leitet deshalb für Temperaturen unterhalb derjenigen des Zimmers Eiswasser durch Spiralröhren, die im Bade angeordnet sind. Für höhere Temperaturen ist eine elektrische Heizung sehr bequem.

Heizt man mit Gas, so kann das Bad mit Hilfe von Gasregulatoren automatisch auf 0,1° konstant gehalten werden. Das Prinzip der Gasregulatoren mag durch Fig. 34 verdeutlicht werden. G sei ein Gasvolumen, das sich in dem Bade befindet. Steigt dessen Temperatur und also auch diejenige des Volumens G, so hebt sich

das Quecksilber bei *C* und das bei *A* zuströmende und von *B* aus zum Bunsenbrenner fließende Gas wird abgesperrt. Eine kleine Öffnung *D* läßt ständig so viel Gas hindurch, daß die Flamme nicht verlischt. Nach Abkühlung des Bades sinkt das Quecksilber bei *C* wieder und die Flamme heizt stärker. So kann man die Temperaturschwankungen in gewisse Grenzen einschließen, wenn auch nicht völlig verhindern. Die Höhe der mittleren Temperatur hängt von der Quecksilbermenge in dem Rohr bei *G* ab. Man kann sie mittels des veränderlichen Niveaus *F* und des Hahnes *E* einstellen. Vielfach ist noch eine Feinregulierung vorhanden, um die Quecksilberhöhe innerhalb geringer Grenzen verändern zu können. Dazu dient etwa ein Glas- oder Stahlstab, der mehr oder weniger tief in das von *F* abgesperrte Quecksilber eingeführt wird.

Fig. 34.



Im gegebenen Beispiel nimmt die Empfindlichkeit des Regulators mit der Gasmenge, also auch mit der Größe des Volumens *G* zu. Ist in dem Bade nur über wenig Platz verfügbar, so wählt man statt des Gases eine Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von der Größenordnung einer Atmosphäre. Die Empfindlichkeit des Regulators ist im Falle des gesättigten Dampfes nicht vom Volumen abhängig. Statt eines Gases oder Dampfes beschickt man die Regulatoren oft mit Flüssigkeiten von großem Ausdehnungskoeffizienten, etwa Chloroform. Eine größere Anzahl von Regulatoren ist in dem Handbuch von Ostwald-Luther, 3. Auflage, S. 106 beschrieben.

Im Falle der elektrischen Heizung kann die Einstellung einer bestimmten Temperatur allein durch Regulierung der Stromstärke erfolgen. Für tiefere Temperaturen vergeht indessen viel Zeit, bis der völlige Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dann bedient man sich vorteilhaft eines elektrischen Regulators, indem man etwa durch eine Quecksilbersäule, sobald diese bis zu einer bestimmten Höhe gestiegen ist, ein Relais schließen läßt, das den Heizstrom unterbricht.

Statt der Wasserbäder kann man auch Bäder mit Kerosen oder leicht flüssigem Öl (Paraffinöl) verwenden, die wegen ihrer guten Isolation besonders einfach elektrisch heizbar sind. Petroleum ist bis

etwa 40° brauchbar, Palmin von 50 bis 250°, Bäder aus schwer flüssigem Öl kommen bis 350° in Betracht. Es ist jedoch zu beachten, daß aus dem schwerflüssigen Öl die flüchtigen Bestandteile in höherer Temperatur schnell herausdampfen, wodurch die Flüssigkeit immer mehr verdickt, so daß schließlich der Temperaturausgleich unzureichend wird.

Von 220° ab hat sich ein Bad aus geschmolzenem Salpeter (eutektische Mischung von 45 Tln. $NaNO_3$ und 55 Tln. KNO_3) bewährt, das bis herauf zu 630° anwendbar ist. Den Ölbädern gegenüber hat es wegen seines elektrischen Leitvermögens den Nachteil, daß man die elektrische Heizung im allgemeinen nicht innerhalb der Flüssigkeit anordnen kann, sondern sie außerhalb des Kessels verlegen muß. Dadurch wird die Trägheit der Heizvorrichtung und die Zeit bis zur Erzielung völliger Konstanz stark vergrößert. Nur bei Verwendung von niedrig gespanntem Wechselstrom ist es in manchen Fällen möglich, die Heizspule ungeschützt in das Salzbad einzuführen. Man schmilzt den Salpeter in einem eisernen Kessel. Infolge kapillarer Wirkungen gelangt das flüssige Salz über den Rand des Gefäßes und gibt in der Heizspule leicht zu Kurzschlüssen Anlaß. Man schützt die Heizspule am wirksamsten dadurch gegen das eindringende Salz, daß man über die fertig gewickelte und gut isolierte Spule noch einen Mantel aus dünnem Eisenblech schiebt, der mit dem oberen Rande des Kessels durch eine Manschette verschweißt ist (vgl. Fig. 35).

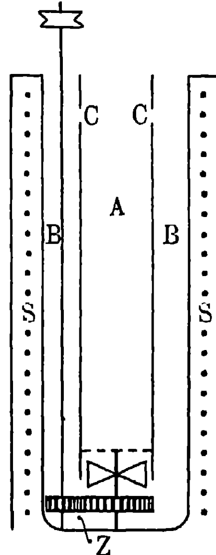
Zinnbäder [Schmelzp. 232°, Siedep. 2230°; letztere Zahl nach Greenwood[1])] sind bis 1000° angewendet worden.

Eine Mischung von Chlorbarium mit Chlornatrium im Verhältnis 7 : 2 wird zwischen 600 und 1400° als Badflüssigkeit gebraucht, und zwar vornehmlich in der Technik zum Härten von Stahl. Als Gefäße wählt man in diesem Falle sehr dickwandige Behälter aus Chamotte, die beim Abkühlen jedesmal Risse erhalten, aber durch das erstarrende Salz wieder gedichtet werden. Die Heizung erfolgt auf elektrischem Wege durch Wechselstrom, indem die Pole an zwei Eisenplatten angelegt werden, die sich in dem Salz, das in flüssigem Zustand gut leitet, gegenüberstehen.

Bei allen Flüssigkeitsbädern ist eine intensive Durchmischung von größter Wichtigkeit, weil dadurch allein eine gleichmäßige Temperaturverteilung gewährleistet wird. Es ist sehr vorteilhaft, wenn an allen Instrumenten, die sich auf gleicher Temperatur befinden sollen, ein kräftiger Flüssigkeitsstrom vorüberfließt. Man erzielt dies z. B. durch eine Anordnung folgender Art (s. Fig. 35). Der Raum

des Bades wird durch ein Rohr, das am besten aus einer warmeisolierenden Masse, wie etwa Porzellan besteht, in einen ringformigen Teil B und einen zentralen Teil A getrennt. In letzterem sind die Instrumente angeordnet. Am unteren Ende des Rohres ist eine Flügelschraube angebracht, die bei kraftiger Rotation die Flussigkeit von unten ansaugt, sie in dem Rohr A hebt und bestandig durch die Öffnungen C in den ringformigen Raum wirft. Eine direkte Heizwirkung des Raumes A durch die Spule S ist dadurch ausgeschlossen. Der Antrieb des Flugelruhrers kann seitwarts etwa mit Hilfe von Zahnrädern Z erfolgen, wenn wegen Mangel an Platz eine vertikal nach oben fuhrende Achse nicht in den inneren zylindrischen Raum eingebaut werden kann. Die Durchmischung der Flussigkeit geschieht am vollständigsten, wenn der innere zylindrische Raum den gleichen Querschnitt besitzt, wie der daran grenzende ringformige Raum.

Fig. 35



Oberhalb 600° bedient man sich fur wissenschaftliche Untersuchungen fast immer der Luftbäder, die nur schwer gleichmäßig zu temperieren sind und deshalb an Zuverlässigkeit weit hinter den Flüssigkeitsbädern zuruckbleiben. Man stellt sie her, indem man ein gut abgeschlossenes zylindrisches Rohr aus feuerfester Masse auf elektrischem Wege heizt (s. § 70). Bei vertikaler Stellung des Rohres, die für die Isolation der Thermoelemente Vorteile bietet, treten leicht sehr störende Luftströmungen auf. Diese werden sicherer vermieden, wenn das Rohr horizontal angeordnet ist.

Wird die Heizspule in das Rohr hineingewickelt, so ist die Temperatur des Luftbades wenig homogen, da die Drahte der Spule stets heißer sind als ihre Umgebung. Aber auch bei Anwendung einer Außenwickelung ist die Temperatur im Inneren des Rohres im allgemeinen wenig gleichmäßig. Sie ist in der Mitte am hochsten und fällt nach den beiden Enden zu ab. Ein günstigeres Resultat erreicht man, wenn man die Enden des Ofens durch Umwickelung mit Asbest, am besten unter Zwischenschaltung von Lufträumen, in höherem Maße gegen Wärmeverluste schützt als die Mitte. Noch vorteilhafter ist es, auf die Enden besondere Spulen zu schieben, die unabhängig von der Hauptspule des Ofens geheizt werden. Man muß dann allerdings durch langwieriges Probieren für jede Tempe-

ratur die gunstigsten Stromverhältnisse ermitteln. Auf diese Weise ist es Day und Clement[1]) gelungen, bei 1200° einen Raum von 20 cm Länge und etwa 5 cm Durchmesser bis auf 1° gleichmäßig zu temperieren. Sie glauben, auch bei 1500° keine erheblich schlechtere Temperaturverteilung gehabt zu haben, da die hier schon sehr beträchtliche Warmestrahlung alle Temperaturdifferenzen auszugleichen strebt.

Besondere Schwierigkeiten treten auf, wenn es sich, wie bei Bestimmung der spezifischen Warme, darum handelt, die Temperatur eines heißen Gases zu messen, kurz bevor es in das kalte Kalorimeter stromt, da die Ausstrahlung die Temperatur des Thermometers viel starker beeinflußt, als diejenige des Gases. Nach Holborn und Henning[4]) kann man die Ausstrahlung des Thermometers, etwa eines Thermoelementes, dadurch verhindern, daß man in das Gasstromungsrohr einige halbkreisformige Diaphragmen einbaut, die abwechselnd die eine oder die andere Hälfte des Rohres verdecken, also dem Gas den Durchgang gestatten, aber nicht der Strahlung.

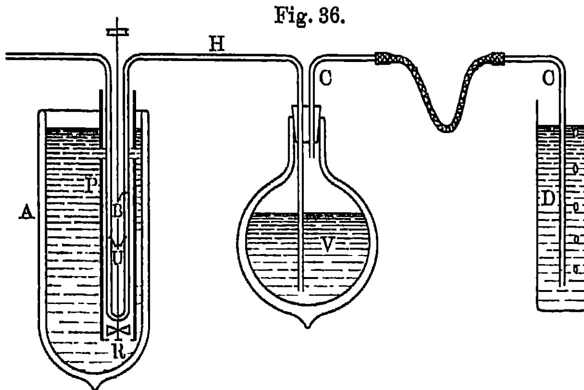
b) Unterhalb 0° Nur wenige (nicht siedende) Flüssigkeiten sind fur ein großeres Temperaturgebiet zur Füllung von Thermostaten geeignet: zwischen 0 und —80° Äthylalkohol, bis —150° Petroläther und technisches Pentan. Pentan bleibt etwas länger flüssig als Petroläther, ist aber teurer und durch seinen Geruch unangenehmer. Petrolather verdampft selbst bei tiefer Temperatur sehr beträchtlich, wenn es in einem offenen Bade gebraucht wird. Als Behälter fur das Bad dient ein Dewargefaß.

Bei geringen Anspruchen an Konstanz kann man beliebige Temperaturen bis etwa —78° herstellen, indem man feste Kohlensäure in ein Alkoholbad wirft. Gunstiger ist es, sich der flüssigen Luft als Kuhlmittel zu bedienen Nachdem das Bad einmal auf die gewunschte Temperatur gebracht ist, muß ihm ständig so viel flüssige Luft zugefuhrt werden, daß deren Kuhlwirkung (Verdampfungswärme etwa 50 Kal., spezifische Warme des Dampfes etwa 0,24) die von außen oder anderweitig zugefuhrte Wärme gerade kompensiert.

Rothe[1]) hat nach diesem Prinzip einen Thermostaten konstruiert, dessen Konstanz einige Zehntelgrad betragt. Es handelt sich hierbei um ein mit Petroläther beschicktes Bad, das unter Zwischenschaltung eines Luftmantels direkt von der flussigen Luft umgeben ist. Die überschüssige Kuhlwirkung wird durch eine im Petroläther befindliche Heizspule in regulierbarer Weise kompensiert, so daß man das Bad auf beliebige Temperaturen zwischen 0 und —135° bringen kann.

Viel günstigere Resultate, nämlich beliebig lange Konstanz der Temperatur auf 0,01 bis 0,02°, erzielt man unter Vermeidung elektrischer Heizung auf folgende Weise [Henning[5])]. Man füllt etwa 3 Liter (eine geringere Masse und folglich kleinere Wärmekapazität ist nicht vorteilhaft) Alkohol oder Petroläther in ein Dewargefäß *A* (Fig. 36), in dem ein kräftiger Turbinenrührer *R* innerhalb eines Porzellanrohres *P* angeordnet ist. Dies Rohr ist genügend weit zu wählen, um noch ein U-Rohr *U* aufnehmen zu können, in das durch

Fig. 36.



einen doppelwandigen evakuierten und versilberten Hebers *H* die flüssige Luft aus der Vorratsflasche *V* hineintropft. Heber und U-Rohr sind bei *B* durch ein Stückchen Gummischlauch aneinander gesetzt. Erst jenseits der Stelle *B* kann die flüssige Luft verdampfen. Die Abkühlung der Badflüssigkeit erfolgt also innerhalb der Turbine, wo die Bewegung der Flüssigkeit besonders lebhaft ist. Dadurch wird bewirkt, daß in dem übrigen Teil des Bades, der die Meßinstrumente aufnimmt, überhaupt keine merklichen Temperaturdifferenzen entstehen, so daß räumliche Gleichförmigkeit der Temperatur leicht erzielbar ist. Zur Aufrechterhaltung der zeitlichen Konstanz muß dauernd die gleiche Menge flüssige Luft durch den Heber *H* treten. Dies bewirkt man dadurch, daß der Gasdruck in der verschlossenen Vorratsflasche *V* reguliert wird, indem man ein Rohr *C*, dessen eines Ende in den Hals der Flasche ragt, mit dem anderen mehr oder weniger weit in ein Gefäß *D* mit Wasser tauchen läßt. Die in der Vorratsflasche entwickelte gasförmige Luft steht dann unter dem Überdruck einer beliebig veränderlichen Wassersäule, deren richtige Höhe leicht auszuprobieren ist. Die überschüssige gasförmige Luft perlt durch das Wasser.

Für das Intervall von — 130° bis — 190°, wo der wohlfeile Petroläther besonders dann, wenn die Feuchtigkeit der Zimmerluft mit ihm in Berührung kommt, bereits so zäh wird, daß er sich nicht mehr genügend rühren läßt, haben Hoffmann und Rothe[1]) einen Luftthermostaten konstruiert, der sich von dem oben erwähnten Rotheschen Apparat im wesentlichen nur dadurch unterscheidet, daß die Flüssigkeit durch gasförmige Luft ersetzt ist. Über die Konstanz und die Homogenität der Temperatur teilen die Autoren keine Angaben mit, doch ist selbstverständlich ein Luftbad in dieser Hinsicht erheblich ungünstiger als ein Flüssigkeitsbad.

Eine andere Anordnung, die ebenfalls für tiefe Temperaturen oberhalb — 190° in Frage kommt, ist von Lilienfeld[1]) beschrieben, aber wie es scheint, noch nicht erprobt. Er schlägt vor, das aus dem Ventil eines Hampsonschen Luftverflüssigers austretende abgekühlte Gas (bis zur Verflüssigung läßt man es nicht kommen) zunächst durch eine Kühlschlange strömen zu lassen, die sich in einem Luftbad befindet und dann erst in die Hampsonmaschine zurückzuleiten, wo sie nun in der bekannten Weise den Gegenstromapparat durchläuft, um das neu einströmende Gas vorzukühlen. Für gute Konstanz des Luftbades ist allerdings erforderlich, daß die Drucke vor und hinter dem Ventil in genügend kleinen Grenzen unveränderlich bleiben.

Nach dem gleichen Prinzip hat K. Olszewski[5]) einen Thermostaten gebaut, mit dem es gelungen ist, ein Petrolätherbad von 750 ccm Inhalt längere Zeit innerhalb $1/2$° konstant zu halten.

Begnügt man sich mit einem Gasbade, so steht natürlich nichts im Wege, den Apparat auch mit (vorgekühltem) Wasserstoff oder Helium arbeiten zu lassen, um auf diese Weise bis herab zur Temperatur des flüssigen Heliums beliebig tiefe Temperaturen zu erzeugen und konstant zu halten.

Nernst umgibt den zu temperierenden Körper mit einem Kupferblock, der, einmal auf sehr tiefe Temperaturen gebracht, sich selbst überlassen wird, so daß er sich bei guter Wärmeisolation (Dewargefäß) gegen die Umgebung langsam erwärmt und alle Temperaturen, bis herauf zur Zimmertemperatur, der Reihe nach annimmt.

Vielfach beschickt man die Bäder zur Erzeugung konstanter tiefer Temperaturen mit siedenden Flüssigkeiten, die unter normalem oder reduziertem Druck stehen. Diese Methode ist besonders in dem Laboratorium von Kamerlingh Onnes in Leiden ausgebildet worden [z. B. Onnes[6])]. Im Jahre 1911 gelang es Onnes zum ersten Male auch Helium aus dem Verflüssigungsapparat in den Kryostaten um-

zufüllen. Eine im Leidener Laboratorium häufig verwendete Form des Kryostaten [Onnes[1,3])] besteht in folgendem: Die Flüssigkeit wird in ein Dewargefaß gefüllt. Um dasselbe gegen die Atmosphäre völlig abzudichten, so daß die Flüssigkeit unter beliebigem Druck sieden kann, legt man auf den sehr empfindlichen Rand des Gefäßes zunächst einen Gummiring, sodann einen Kupferdeckel, der für alle Instrumente, die auf konstante Temperatur gebracht werden sollen, für den Rührer und das zur Pumpe führende Rohr Durchbohrungen besitzt. Der gasdichte Abschluß geschieht durch eine dünnwandige Gummimanschette, die über den Deckel, den Gummiring und das obere Ende des Glasgefäßes gezogen wird, und sich bei äußerem Überdruck fest anpreßt. Verwendet man völlig versilberte Gefäße und nicht solche mit lichtem Streifen, so gibt über das Niveau der Flüssigkeit am besten ein Schwimmer Aufschluß, bestehend aus einem Stückchen Kork und einem Aluminiumdraht, dessen oberes Ende in einem Glasröhrchen sichtbar ist Das Bad kann man durch eine ringförmige Metallscheibe rühren, die an drei Drähten hängt und nach dem Anheben durch das eigene Gewicht wieder herabsinkt. Diese Drähte treten durch den Kupferdeckel und sodann in dehnbare Gummischläuche, welche an ihrem oberen Ende fest geschlossen sind. Außerhalb der Schläuche vereinigen sich die Drähte und werden von einem Motor mit Exzenterscheibe in Bewegung gesetzt.

Die Gummischläuche sind nicht lange haltbar. Besser als diese mechanische Vorrichtung bewährt sich eine elektromagnetische Der Rührer trägt an einem Stiel ein Stück Eisen, das durch ein dünnwandiges Rohr von der äußeren Atmosphäre abgeschlossen ist und in ihm auf und nieder bewegt werden kann. Unmittelbar neben dem Rohr wird ein kräftiger Elektromagnet abwechselnd gehoben und gesenkt, dem das Eisenstück zu folgen gezwungen ist.

Wirksamer als ein einfacher Ringrührer ist ein flacher Metallring, der mit Ventilklappen versehen ist und durch einen vertikalen Zylinder mit loser Reibung geführt wird. Geht der Rührer aufwärts, so wird die Flüssigkeit von dem ringförmigen Raum in den inneren Zylinder geworfen, geht er abwärts, so öffnen sich die Klappen von selbst und die Flüssigkeit bleibt nahezu in Ruhe.

Den geringsten Platz beansprucht im allgemeinen ein Turbinenrührer. Soll er in einem mäßig evakuierten Raum laufen, so kann man ihn nach Meissner[4]) durch eine außerhalb dieses Raumes befindliche Antriebscheibe in Bewegung setzen, wenn man diese Scheibe auf einer zweiten feststehenden Scheibe, die mit dem Deckel des Gefäßes starr verbunden ist, rotieren läßt. Die Abdichtung

geschieht durch Vaselin oder ein anderes Schmiermittel, das zwischen die beiden Scheiben gebracht wird.

Für die Erzeugung des reduzierten Dampfdruckes benutzt Onnes eine Burckhardt-Weißsche Pumpe, die pro Stunde 360 cbm Gas fortschafft. Die Regulierung erfolgt durch Einstellung eines Hahnes, der sich vor der Pumpe befindet. Es gelingt auf diese Weise den Dampfdruck so konstant zu halten, daß die Siedetemperatur der Flüssigkeit sich während beliebig langer Zeit nur um etwa 0,01° ändert. Im Falle des Wasserstoffkryostaten werden 5 m³ Wasserstoffgas (bezogen auf 1 Atm. und Zimmertemperatur) pro Stunde viermal im Kreislauf herumgeführt.

In dem Temperaturbereich (oberhalb — 150°), wo noch Thermostaten mit nicht siedenden Flüssigkeiten anwendbar sind, wird man diese unbedingt vorziehen, da ein Apparat, bei dem alle Teile gegen die Atmosphäre völlig dicht abgeschlossen sein müssen, recht schwierig zu handhaben ist. Außerdem kommt hinzu, daß die Pumpen zur Aufrechterhaltung des reduzierten Druckes sehr kostspielig sind. Man könnte daran denken, sie in vielen Fällen zu vermeiden, wenn man die verflüssigten Gase unter erhöhtem Druck sieden läßt. In einem verschlossenen Gefäß erhöht sich der Dampfdruck und somit auch die Temperatur der siedenden Flüssigkeit von selbst, wenn man ihr Wärme zuführt. Auch auf diese Weise kann man bei der großen Auswahl von Flüssigkeiten in einem beträchtlichen Intervall jede beliebige Temperatur herstellen. Eine Schwierigkeit besteht nur darin, daß man den hohen Druck nicht direkt auf die Dewargefäße wirken lassen kann, die aber andererseits wegen der notwendigen thermischen Isolation nicht entbehrt werden können.

Aus Tabelle X des Anhanges ist zu ersehen, mit welcher Flüssigkeit man den Kryostaten beschicken muß, um eine bestimmte Siedetemperatur zu erzeugen.

§ 73. Schmelzpunkte. Allgemeines.

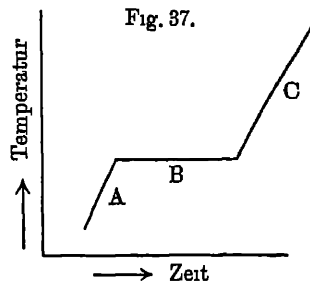
Die Schmelz- und Siedepunkte reiner Stoffe bieten die Möglichkeit, nicht nur während der Dauer der Aggregatsänderung konstante Temperaturen zu erzeugen, sondern auch diese Temperaturen selbst immer wieder zu reproduzieren. Ist die Siede- oder Schmelztemperatur einer reinen Substanz einmal bestimmt, so kann man sie sehr vorteilhaft als Fixpunkt zur Eichung sekundärer Thermometer verwenden und auf diese Weise die sehr umständliche Eichung durch das Gasthermometer umgehen.

Solche genügend zuverlässige thermometrische Fixpunkte gibt es indessen nur wenige (s. Tabelle IX des Anhanges), da sehr hohe Ansprüche an die Reinheit der betreffenden Substanz gestellt werden müssen. Wenn es aber nur auf die Konstanz der Temperatur ankommt, so kann man sehr wohl die Schmelz- und Siedepunkte auch weniger reiner Stoffe verwenden; allerdings muß dann die Temperatur durch ein geeichtes Thermometer gemessen werden.

Zunachst mogen die Schmelzpunkte näher betrachtet werden, zu denen auch die eutektischen Punkte und die Umwandlungspunkte zu rechnen sind.

Für den idealen Fall einer vollig reinen und die Warme unendlich gut leitenden Substanz wird der Verlauf eines Schmelzprozesses durch Fig. 37 gegeben. Die dem Korper ständig zugeführte Wärmemenge verursacht zunächst, wie Teil *A* der Kurve darstellt, eine Temperaturerhöhung Solange das Schmelzen dauert (Teil *B*), ist die Temperatur konstant, da alle zugeführte Wärme zur Änderung des Aggregatzustandes verbraucht wird, und erst wenn dieser Vorgang beendet ist, steigt die Temperatur weiter an (Teil *C*). Geht man zur Beobachtung des Erstarrungspunktes von der Flüssigkeit aus, so ergibt sich unter sonst gleichen Verhältnissen eine mit der obigen Kurve im wesentlichen identische, die nur im umgekehrten Sinne durchlaufen wird.

Fig. 37.



Der Fixpunkt kann um so schärfer beobachtet werden, je ausgedehnter das horizontale Stück *B* der Kurve ist, und je schärfer es sich vom Verlauf der Stücke *A* und *C* unterscheidet. Am vorteilhaftesten ist eine Substanz mit möglichst großer Schmelzwärme. In dieser Hinsicht nimmt Wasser bzw. Eis eine besonders günstige Stellung ein.

Kryohydrate und eutektische Punkte. Entzieht man einer wässerigen Salzlösung fortgesetzt Wärme, so kuhlt sie sich zunächst ab wie eine einheitliche Flüssigkeit, bis sich bei einer bestimmten Temperatur eine feste Phase, die je nach der Stärke der Konzentration Eis oder Salz sein kann, ausscheidet. Bei diesem Vorgang wird latente Wärme frei und die Temperatur fällt nun langsamer. Die Aussonderung nur einer festen Phase schreitet fort, bis eine bestimmte Grenztemperatur erreicht ist. Von hier an fällt sowohl Eis wie Salz aus der Lösung aus, und zwar in genau dem gleichen Verhältnis,

wie beide in der Lösung vorhanden sind. Die Konzentration der Lösung bleibt nun also ungeändert und sie erstarrt nach und nach wie eine einheitliche Flüssigkeit. Ein weiteres Sinken der Temperatur kann erst eintreten, wenn keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist. Eine Lösung von dieser bestimmten Zusammensetzung nennt man ein Kryohydrat. Geht man von vornherein von einer kryohydraten Lösung aus und entzieht ihr ständig die gleiche Wärmemenge pro Zeiteinheit, so sinkt ihre Temperatur wie bei einer einheitlichen Flüssigkeit bis zum Erstarrungspunkt völlig gleichmäßig, wo plötzlich infolge des Freiwerdens latenter Wärme Temperaturkonstanz eintritt. Roloff[1]) hat vorgeschlagen, diese kryohydratischen Punkte als Fixpunkte der Thermometrie tiefer Temperaturen zu verwenden.

Der gleiche Vorgang, der sich bei der Abkühlung einer Lösung von Wasser und Salz abspielt, ist bei einer flüssigen Lösung zweier Metalle zu beobachten, wenn nur vorausgesetzt wird, daß die Metalle keine chemische Verbindung miteinander eingehen und keine feste Lösung bilden. Die aus den beiden Komponenten bestehende Flüssigkeit erstarrt bei tieferer Temperatur als jede Komponente für sich. Der Erstarrungspunkt ist völlig scharf wie bei einem einheitlichen Metall, wenn das Massenverhältnis der beiden Komponenten, entsprechend dem Kryohydrat, einen ganz bestimmten Wert hat. Man spricht dann von einem Eutektikum und der eutektischen Temperatur.

Umwandlungspunkte. Ebenso ist auch jeder Umwandlungspunkt, mit dem eine genügend große Wärmetonung verbunden ist, als thermometrischer Fixpunkt zu benutzen. Besonders bevorzugt sind in dieser Beziehung die Umwandlungspunkte, bei denen Salzkristalle ihr Kristallwasser oder einen Teil desselben verlieren bzw. aufnehmen. Führt man wasserhaltigen Kristallen Wärme zu, so scheiden sie beim Umwandlungspunkt Wasser ab, indem ebenso wie bei einem Schmelzpunkt Wärme gebunden wird, und also Temperaturkonstanz eintritt In dem abgeschiedenen Wasser lösen sich die wasserfreien bzw. wasserärmeren Kristalle auf, bis bei fortgesetzter Wärmezufuhr keine feste Phase mehr vorhanden ist. Erst jetzt kann die Temperatur weiter steigen. Richards und Churchill[1]) haben zuerst diese Umwandlungspunkte als Fixpunkte empfohlen.

§ 74. Beobachtungsmethoden der Schmelzpunkte.

Zur Bestimmung der Schmelztemperatur unterscheidet man drei Methoden. 1. die Tiegelmethode, bei der als Merkmal für den Schmelzprozeß die Konstanz der Temperatur infolge der latenten Schmelz-

wärme dient; 2. die Drahtmethode (nur für nichtoxydierende Metalle anwendbar), bei der ein elektrischer Strom, der durch ein Drahtstückchen des Schmelzkörpers geht, im Augenblick des Schmelzens unterbrochen wird, 3. die optische Methode, bei der die Änderung des Aggregatzustandes direkt mit dem Auge beobachtet wird.

Die Tiegelmethode Zur Beobachtung der Erstarrungstemperatur wird das Thermometer direkt in die Flüssigkeit eingeführt. Es friert also beim Erstarren ein. Da dieser Prozeß im allgemeinen (Wasser bildet eine Ausnahme) mit einer Volumenverminderung verbunden ist, so entsteht dadurch für das Thermometer, zumal wenn es kleine Dimensionen hat, meist keine Gefahr. Im allgemeinen wird man das Metall des Platinthermometers oder des Thermoelementes, durch eine isolierende Hülle geschützt, in die Schmelze eintauchen. Handelt es sich um einen elektrisch isolierenden Körper, so kann man das Thermoelement ungeschützt eintauchen [vgl. Day und Allen[1])] Beim Widerstandthermometer ist dasselbe Verfahren nicht ratsam, da beim Erstarren infolge von Zerrungen leicht dauernde Änderungen des Widerstandes eintreten können, die die Meßgenauigkeit beeinträchtigen.

Für eine sichere Bestimmung des Fixpunktes muß der betreffende Körper in einem langsamen, aber stetigen Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen. Man umgibt ihn deshalb unter Zwischenschaltung eines Luftmantels mit einem Bade, dessen Temperatur sich um wenige Grade von der Temperatur des Fixpunktes unterscheidet. Ist die Temperaturdifferenz genügend klein, so gelingt es unter günstigen Umständen, den Erstarrungsvorgang über eine Stunde und länger auszudehnen und während dieser Zeit die Temperatur auf einige tausendstel Grade konstant zu halten.

Handelt es sich um Erstarrungspunkte unterhalb $t = 100^0$, so bedient man sich eines doppelwandigen Glasgefäßes (zwei ineinander gesetzte Glasrohre), dessen Zwischenraum mit Luft gefüllt ist. In das Gefäß bringt man den Schmelzkörper, von außen umgibt man es mit dem Bade. Für tiefe Temperaturen schließt man das Glasgefäß gegen die Atmosphäre ab, damit sich kein Wasserdampf auf dem Schmelzkörper niederschlägt.

Oberhalb 100^0 bedient man sich statt des Glasgefäßes vielfach eines Porzellantiegels, den man in einen elektrisch geheizten Ofen stellt. Salze, die in der Glühhitze das Porzellan angreifen, schmilzt man in Platintiegeln. Will man leicht oxydierende Metalle im Porzellantiegel schmelzen, so darf dies nur in einer neutralen Atmosphäre, wie etwa Stickstoff, geschehen. Ein reduzierendes Gas, wie

Wasserstoff, ist nicht geeignet, da sich in seiner Gegenwart bei hohen Temperaturen aus dem Porzellan Silicium abscheidet, wodurch das Metall verunreinigt wird. Auch wird der Wasserstoff leicht von dem geschmolzenen Metall absorbiert und verursacht eine Depression des Schmelzpunktes Quantitative Versuche hieruber sind von Heyn[1]) angestellt worden Die von den Metallen aufgenommenen Gasmengen haben Sieverts und Krumbhaar[1]) bestimmt.

Fur alle oxydierenden Metalle wahlt man am besten den Schmelztiegel (nebst Deckel) aus Graphit, der besonders rein von den Achesonwerken am Niagara (Filiale Hamburg) bezogen werden kann. Graphit reduziert die Metalloxyde bei hoherer Temperatur sehr lebhaft.

Die Tiegelmethode bietet die großte Sicherheit zur Beobachtung des Schmelzpunktes. Sie ist die einzige, welche den ganzen Verlauf der Schmelzkurve (Fig. 37) zu verfolgen gestattet. Es zeigt sich dabei, daß die Strecke B im allgemeinen nicht vollig geradlinig verlauft, sondern etwas gekrummt ist. Es ist dann die Frage, welcher Stelle dieser Kurve der Schmelzpunkt entspricht [vgl. White[2])]. Um dies zu entscheiden, ist die Ursache für die Krümmung aufzusuchen. Eine sehr wesentliche ist die Unreinheit der Substanz, die niemals vollstandig auszuschließen ist. Geht man von der Flussigkeit aus, die allmahlich erstarrt, so reichern sich in dem flussigen Teil die gelosten Verunreinigungen mehr und mehr an, der Erstarrungspunkt der Flüssigkeit sinkt dadurch immer tiefer und die Strecke B wird nach unten konkav gekrümmt. Schmilzt man nun solch eine Substanz wieder, so werden besonders bei guter Wärmeleitung zuerst die am meisten verunreinigten Teile, zuletzt die reinsten Teile flüssig und der höchste Punkt der Schmelzkurve entspricht hier ebenso wie bei dem Erstarren dem Fixpunkt der reinen Substanz am besten. Die Störung durch Verunreinigung ist am starksten bei Körpern, die hoch schmelzen, da die Schmelzpunktserniedrigung dem Quadrat der absoluten Temperatur proportional ist. Außerdem ist sie proportional dem Molekulargewicht des gelosten Stoffes und umgekehrt proportional der Schmelzwärme des Lösungsmittels.

Haufig wird beobachtet, daß die Schmelz- und Erstarrungskurven sehr verschiedenen Verlauf nehmen. Dies tritt ein, wenn die Substanz nicht rein ist und gleichzeitig die Wärmezufuhr ungleichmäßig stattfindet. Steht etwa der Schmelztiegel in einem elektrisch geheizten Ofen, dessen Temperatur gleichmaßig ansteigt, so vergrößert sich, nachdem das Schmelzen begonnen hat, ständig die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Schmelze und somit auch die der letzteren pro Zeiteinheit zugefuhrte Wärmemenge. Dadurch wird leicht ein Anstieg des

letzten (höchsten) Teiles von B bewirkt. Verringert sich umgekehrt während des Erstarrens die Temperatur des Ofens, so wird ebenfalls mit der Zeit die Temperaturdifferenz zwischen ihm und der Substanz ständig großer, und gerade der tiefste Teil der Kurve verläuft jetzt am steilsten, während im Gegensatz zum Schmelzprozeß der höchste Teil der Kurve verhaltnismaßig flach ist. Da aber der höchste Teil der Kurve fur den Fixpunkt maßgebend ist, so liegt hier ein wesentlicher Grund dafur vor, daß man beim Erstarren zuverlassigere Werte erhält als beim Schmelzen.

Eine andere Storung, die ebenfalls stärker beim Schmelzen als beim Erstarren auftritt, kann durch mangelhaften Ausgleich der Temperatur innerhalb des Schmelzkorpers hervorgerufen werden. Handelt es sich um einen schlechten Warmeleiter, wie ein Salz oder eine erstarrte organische Flüssigkeit, so zeigt das Thermometer nur die Temperatur der in seiner unmittelbaren Nahe befindlichen Masse an. Es wird bei regelmäßiger Heizung zunachst gleichformig steigen, bis an den Wandungen des Gefäßes das Schmelzen beginnt, in den außeren Schichten also Wärmeabsorption eintritt. Dann wird der unmittelbaren Umgebung des Thermometers weniger Warme zugefuhrt, und die abgelesene Temperatur steigt langsamer. Erst wenn die schmelzende Zone das Thermometer erreicht, kommt dieses wieder in ein Gebiet stärkeren Temperaturgefälles, so daß der Schmelzpunkt uberhaupt nicht deutlich in die Erscheinung treten kann.

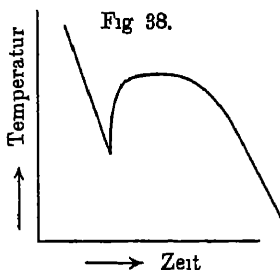
Im Gegensatz dazu wird beim Erstarren die Temperatur des Thermometers ständig langsamer fallen, je dicker die von den Wandungen aus fortschreitende Schicht der festen Phase wird, es wird völlige Temperaturkonstanz beobachtet werden, wenn die nächste Umgebung des Thermometers erstarrt, und unmittelbar darauf wird eine deutliche Abkuhlung zu beobachten sein. Also auch im Falle schlechter Wärmeleiter ist der Erstarrungspunkt sicherer zu beobachten als der Schmelzpunkt.

Indessen treten auch bei den Erstarrungspunkten bisweilen erhebliche Störungen auf, und zwar infolge von Unterkühlungen, die bei organischen Flüssigkeiten 10° und mehr betragen können. Dann hat die zwischen Temperatur und Zeit bestehende Funktion den Verlauf der Fig. 38.

Nach der Unterkühlung steigt die Temperatur zunachst sehr stark und durchlauft ein mehr oder weniger breites Maximum, das der Temperatur des Erstarrungspunktes entspricht, um dann weiter zu sinken.

Eine gewisse Unterkühlung ist für die Schärfe der Beobachtung förderlich; verhängnisvoll wird sie nur, wenn sie so stark ist, daß die zur Erwärmung bis auf die Schmelztemperatur erforderliche Wärmemenge mit der Schmelzwärme vergleichbar ist. Im allgemeinen läßt sich die Unterkühlung durch Rühren in mäßigen Grenzen halten.

Die Drahtmethode. Die Drahtmethode ist beträchtlicher Genauigkeit fähig, kann aber ohne Ausschluß der atmosphärischen Luft nur für solche Metalle angewendet werden, die nicht oxydierbar sind. Man bringt ein kurzes Drahtstückchen von wenigen Millimetern Länge in elektrischen Kontakt mit zwei Platindrahten, die von einem Strom durchflossen werden, und schmilzt das Drahtstückchen in einem Ofen, dessen ständig ansteigende Temperatur durch irgend ein Thermometer gemessen wird. Der Augenblick des Schmelzens gibt sich durch Unterbrechen des elektrischen Stromes kund. Die Temperatur des Drahtstückchens bestimmt man sehr sicher, wenn man die beiden Platindrahte durch die Schenkel eines Thermoelementes ersetzt (vgl. § 32).



Die optische Methode. Die optische Methode gestattet ebenfalls, mit geringen Substanzmengen zu arbeiten Sie wird bei den Erstarrungspunkten der Gase angewendet [vgl. z. B. Wahl[1])], ferner in Verbindung mit dem Meldemotor (§ 41) bei Glühtemperaturen. Am besten bestimmt man die Temperatur des glühenden Platinstreifens, auf dem das Schmelzen stattfindet, durch ein optisches Pyrometer, etwa das Mikropyrometer von Burgess (§ 58). Die Eichung erfolgt empirisch mit Hilfe bekannter Schmelzpunkte. Um auch leicht oxydierbare Substanzen auf diese Weise zu untersuchen, nimmt man die Schmelzung in einer Wasserstoffatmosphäre vor. Für ein großes Temperaturbereich kann dann der Platinstreifen durch einen Nickelstreifen, oder für sehr hohe Temperaturen, durch einen Iridiumstreifen ersetzt werden.

Bei dieser Methode können dadurch Unsicherheiten entstehen, daß sich die schmelzenden Metalle mit dem Platin legieren. Ferner ist es zweifelhaft, ob auf diese Weise der Schmelzpunkt von Salzen direkt mit dem Schmelzpunkt von Metallen verglichen werden kann, da der große Unterschied im Wärmeleitungsvermögen von Metallen und Salzen störend wirken kann. Diese Fehlerquellen werden um so kleiner, je geringer die zu schmelzenden Substanzmengen sind.

Burgess und Waltenberg[1]) haben mit wenigen Tausendsteln eines Milligramms gearbeitet und sehr sichere Resultate gewonnen. Bei diesen geringen Mengen konnte eine Legierung zwischen Platin einerseits und Nickel, Palladium, Eisen, Gold andererseits nicht wahrgenommen werden, dieselbe war dagegen deutlich zwischen Platin und Silber.

§ 75. Schmelzpunkt des Eises.

Von allen Schmelzpunkten ist derjenige des Eises — als einer der beiden Fundamentalpunkte jeder Temperaturskala — der wichtigste und gleichzeitig wegen der großen Schmelzwärme und großen Reinheit des Eises der zuverlässigste. Die Vorteile, welche sonst der Erstarrungspunkt vor dem Schmelzpunkt besitzt, treten hier nicht merklich hervor und man beobachtet darum fast ausschließlich den Schmelzpunkt, der bei normaler Temperatur der Umgebung stets genügend lange eine konstante Temperatur liefert.

Am besten erhält man den „Eispunkt" mit ganz fein zerschnittenem (geschabtem) Eis, das zwecks guten Wärmeschutzes gegen die Umgebung in ein doppelwandiges und evakuiertes Gefäß gebracht wird. Das Meßinstrument muß mit seinem ganzen gegen Temperatur empfindlichen Teil eingetaucht werden und darf, wie etwa bei den Flüssigkeitsthermometern, allenfalls während der Ablesung ein wenig vom Eis befreit werden. Es ist unstatthaft, das Thermometer zum Zweck der Ablesung ein Stück aus dem Eis herauszuheben, da dann sogleich warme Luft in den sich bildenden Hohlraum strömt.

Lufträume innerhalb des Eises hindern den Wärmeausgleich und geben deshalb leicht zu Fehlern Anlaß. Außerdem ist wohl zu beachten, daß an allen Oberflächen, wo der Wasserdampf gleichzeitig mit Flüssigkeit und Eis in Berührung steht, kein Gleichgewichtszustand möglich ist, solange sich die Temperatur von derjenigen des Tripelpunktes (+ 0,007°) unterscheidet (vgl. das Diagramm in Fig. 39). Man vermeidet die Hohlräume durch Andrücken des Eises oder dadurch, daß man an das Meßinstrument ein wenig destilliertes Wasser von etwa 0° gibt.

Ist das Eis nicht völlig rein, so erhält man eine zu niedrige Temperatur. Sind nur 0,03 Gew.-Proz. Kochsalz im Wasser gelöst, so tritt bereits eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,01° ein. Kunsteis wird darum am besten nicht verwendet. Schon sehr kleine Mengen von gelöstem Kochsalz stellt man fest, indem man das Schmelzwasser mit etwas Silbernitratlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Chlor bildet sich sofort eine weiße Trübung von Chlorsilber. Ge-

wöhnliches Natureis liefert den Eispunkt leicht auf 0,003 bis 0,004° sicher. Wünscht man höhere Genauigkeit, so bleibt nur übrig, das Eis durch Gefrieren von reinstem destillierten Wasser herzustellen.

Bei einer Druckerhöhung um 1 Atm. erniedrigt sich die Schmelztemperatur des Eises um 0,0074°.

§ 76. Umwandlungspunkte.

Umwandlungspunkt von $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$. Das reinste Natriumsulfat des Handels kristallisiert man im Porzellantiegel mindestens zweimal oder besser so lange um, bis sich die Umwandlungstemperatur nicht mehr ändert. Man trocknet das Salz in einem Exsikkator bei Zimmertemperatur, bringt es sodann, nachdem man die Kristalle in einem Mörser zerkleinert hat, nebst dem Thermometer in ein doppeltes Glasgefäß und erwärmt dieses über der Flamme oder in warmem Wasser, bis das Salz eine breiige Masse bildet, die sich gut durchrühren läßt. Der weitere Schmelzprozeß wird in einem Thermostaten fortgesetzt, dessen Temperatur etwa 0,5° über der Umwandlungstemperatur gehalten wird. Auf diese Weise erhält man ebenso wie bei langsamer Abkühlung der breiigen Masse eine lange andauernde Konstanz der Temperatur, die bei ein und demselben Salz mit einer Sicherheit von 0,001° reproduzierbar ist Verunreinigungen des Salzes setzen die Umwandlungstemperatur herab, und zwar 0,01 Proz. NaCl um etwa 0,01°. Die Volumenänderung beim Schmelzen ist sehr gering und folglich auch die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom Druck.

Die ersten Messungen der Umwandlungstemperatur wurden von Richards und Churchill[1]) vorgenommen. Spätere genauere Beobachtungen von Richards und Wells[1]), bei denen vier im Bureau International an die internationale Wasserstoffskala angeschlossene Quecksilberthermometer benutzt wurden, lieferten im Mittel die Umwandlungstemperatur 32,383°. Die Angaben der einzelnen Thermometer unterschieden sich bis zu 0,008°.

Dickinson und Muller[1]) beobachteten die Umwandlungstemperatur mit zwei Platinthermometern, die völlig übereinstimmende Angaben lieferten und über acht Quecksilberthermometer an die internationale Wasserstoffskala des Bureau International angeschlossen waren. Natriumsulfat „Kahlbaum“ ergab die Temperatur 32,380°. Von vier anderen, sehr sorgfältig gereinigten Proben lieferte die reinste die Umwandlungstemperatur 32,384°.

Andere Umwandlungspunkte. Von Richards und seinen Mitarbeitern ist noch eine Reihe anderer Umwandlungspunkte beob-

achtet worden, die allerdings nicht so zuverlässige Werte liefern, wie derjenige des Natriumsulfats. So fanden Richards und Wrede[1]) die Umwandlungstemperatur von $MnCl_2 + 4 H_2O$ in $MnCl_2 + 2 H_2O$ zu 58,089 + 0,005°. Richards und Kelley[1]) untersuchten Natriumchromat (Na_2CrO_4), das mit 10 oder 6 oder 4 Molekülen Wasser zu kristallisieren imstande ist. Es wandelt sich das Deka- in das Hexahydrat um bei 19,525°, das Deka- in das Tetrahydrat bei 19,987, und das Hexa- in das Tetrahydrat bei 25,90°.

§ 77. Schmelzpunkte von Zinn bis Kupfer.

Die Temperaturskala bis 1100° ist mit großer Genauigkeit bekannt, so daß wir über die Schmelzpunkte von Zinn, Kadmium, Blei, Zink, Antimon, Aluminium, Silber, Gold und Kupfer sehr gut unterrichtet sind. Abgesehen von Antimon und Aluminium, sind alle genannten Metalle mit Verunreinigungen von weniger als 0,01 Proz. im Handel erhältlich [vgl. F. Mylius[1])]. Insbesondere gilt dies für die vier Metalle Zinn bis Zink, wenn sie von der Firma Kahlbaum unter der Bezeichnung Zinn „Kahlbaum“ usw. bezogen werden. Unter Annahme einer Verunreinigung vom Molukulargewicht 100 und der Anwendbarkeit der van't Hoffschen Formel fur die Gefrierpunktserniedrigung würde sich also z. B. der Schmelzpunkt des reinen Zinks ohne weiteres auf mindestens 0,012° richtig ergeben.

Zinn, Kadmium, Blei, Zink und Antimon oxydieren, im Graphittiegel geschmolzen, nur an der Oberfläche, ohne daß dadurch die Schmelztemperatur beeinflußt wird. Bei Antimon treten sehr leicht Unterkühlungen auf, die bis zu 20° betragen konnen und nur durch kräftiges Rühren in derartigen Grenzen gehalten werden können, daß die Schärfe der Beobachtung nicht leidet. Aluminium, das man in Graphit- oder Porzellantiegeln schmelzen kann, liefert keinen scharfen Fixpunkt. Es ist indessen für die Thermometrie entbehrlich, da der besser definierte Schmelzpunkt des Antimons nur 26° tiefer liegt.

Silber zeigt beim Schmelzprozeß in Gegenwart von Sauerstoff gewisse Unregelmäßigkeiten. Sauerstoff wird von dem flüssigen Silber stark absorbiert und erniedrigt dessen Erstarrungspunkt bis zu 20°. Beim Erstarren wird der aufgenommene Sauerstoff wieder abgegeben und es tritt das Spratzen auf, das mit einer lebhaften Wärmeentwickelung verbunden ist, so daß bei geringem äußeren Wärmeverlust wieder eine erhebliche Temperatursteigerung des Metalles erfolgen kann. Die Sauerstoffaufnahme des Silbers läßt sich dadurch verhindern, daß man einen gut verschließbaren Graphittiegel an-

wendet. Dasselbe erreicht man nach Holborn und Day[3]), wenn man das Silber unter einer Schicht Kochsalz schmilzt.

Gold schmilzt man im Porzellantiegel, ohne daß dabei störende Nebenerscheinungen auftreten.

Schmilzt man Kupfer in einem Porzellantiegel, so oxydiert es lebhaft. Das Kupfer nimmt so viel von seinem Oxyd auf, bis sich zwischen beiden eine eutektische Mischung gebildet hat. Dadurch tritt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um etwa 20° ein. In einem gut verschlossenen Graphittiegel findet keine Oxydation statt; man kann in einem solchen Tiegel sogar eine vorher erfolgte Oxydation wieder vollständig rückgangig machen.

Die Beobachtungsresultate fur die wichtigsten Erstarrungspunkte sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Neben den direkt beobachteten Zahlen stehen die auf die thermodynamische Skala nach den Berechnungen D. Berthelots (Tabelle III des Anhangs) korrigierten.

Die in den ersten fünf Beobachtungsreihen dargestellten Resultate sind entweder direkt mit einem Gasthermometer oder mit einem an dasselbe angeschlossenen Thermoelement ermittelt worden.

Holborn und Day[2,3]) eichten ein Thermoelement (Pt, 90 Pt + 10 Rh) bis 1100° mit einem Stickstoffthermometer konstanten Volumens (Anfangsdruck p_0 = 280 mm, zwei verschiedene Gefaße aus PtIr mit 10 und 20 Proz. Ir. Volumen der Gefäße etwa 200 ccm, schädliches Volumen etwa 0,9 ccm). Mit dem Thermoelement beobachteten sie die Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte einer Reihe von Metallen nach der Tiegelmethode. Der Goldschmelzpunkt wurde zunächst nur nach der Drahtmethode gemessen, der Silberschmelzpunkt nach beiden. Später ist von denselben Autoren [Holborn und Day[4])] auch der Goldschmelzpunkt nach der Tiegelmethode beobachtet worden, wobei sich innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe Wert ergab wie nach der Drahtmethode.

Umfangreiche Untersuchungen über die Temperatur des Goldschmelzpunktes sind von Jaquerod und Perrot[5]) mit verschiedenen Gasthermometern ausgeführt worden. Sie verwendeten funf Gase: Stickstoff, Luft, Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd im Quarzglasgefäß von 43 ccm Inhalt, der schädliche Raum betrug 0,77 ccm. In guter Übereinstimmung der einzelnen Beobachtungen ergab sich in der thermodynamischen Skala (Umrechnung nach D. Berthelot) für den Goldschmelzpunkt 1067,4 + 1,8°. Einige Beobachtungen mit einem Gefäß aus Berliner Porzellan lieferten einen etwa 4° tieferen Wert. Dabei wurde für die thermische Ausdehnung des Porzellans

Tabelle 18. Schmelzpunkte von Zinn bis Kupfer.

	Holborn und Day 1900		Jaquerod und Perrot 1905	Day und Clement 1908		Day und Sosman 1910		Day und Sosman 1912		Callendar und Griffiths 1899		Waidner und Burgess 1910		Holborn und Henning 1911	
	beob.	korr.	korr	beob	korr	beob	korr	beob	korr	beob	korr	beob	korr	beob	korr
Zinn	—	—	—	—		—	—	—	—	231,9	231,9	231,92	231,88	231,83	231,83
Wismut .	—	—	—	—		—	—	—	—	269,2	269,2	—	—	—	—
Kadmium . .	321,7	321,7	—	—		—	—	320,8	320,9	320,7	320,7	321,01	320,92	320,92	320,92
Blei . . .	326,9	326,9	—	—		—	—	—	—	327,7	327,7	327,43	327,33	—	—
Zink	419,0	419,1	—	418,5	418,6	418,2	418,3	419,3	419,4	419,0	419,0	419,37	419,20	419,40	419,39
Antimon . .	630,6	630,7	—	—	—	629,2	629,3	629,8	630,0	(629,5)	(629,5)	(630,71)	(630,23)	—	—
Aluminium .	657	657	—	—	—	—	—	—	—	(654,5)	(654,5)	(658,0)	(657,5)	—	—
72 Ag + 28 Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(779,20)	(778,42)	—	—
Silber .	961,5	961,7	—	958,3	958,5	960,0	960,2	953,5	958,7	—	—	(960,9)	(959,6)	—	—
Silber in Luft	955	955	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gold . .	1063,9*)	1064,1*)	1067,4*)	1059,3	1059,5	1062,4	1062,6	—	—	—	—	—	—	—	—
„ . . .	1063,5	1063,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kupfer . .	1084,1	1084,3	—	1081,0	1081,2	1082,6	1082,8	—	—	—	—	(1083,0)	(1081,2)	—	—
Kupfer in Luft	1064,9	1065,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(1063,2)	(1061,5)	—	—

*) Drahtmethode

eine Zahl angenommen, die sehr nahe mit der von Holborn und Grüneisen[1]) beobachteten übereinstimmt.

Jaquerod und Perrot bedienten sich der Drahtmethode, indem sie das Gasthermometer in dem Augenblick ablasen, in dem ein kurzer Golddraht zwischen zwei Platindrähten dicht neben dem Gasthermometergefäß durchschmolz. Dies Verfahren muß Bedenken erregen, da sich während der Beobachtung das Gasthermometer nicht im Wärmegleichgewicht mit der Umgebung befand und es darum wegen seiner verhältnismäßig großen Trägheit nicht dieselbe Temperatur gehabt haben kann als der Golddraht

Der Hauptzweck der Untersuchung war, die mittleren Spannungskoeffizienten verschiedener Gase zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur des Goldschmelzpunktes miteinander zu vergleichen. Um alle diese Beobachtungen unter möglichst identischen Bedingungen auszuführen, wurde das Thermometergefäß während der ganzen Untersuchung nicht aus dem elektrisch geheizten Luftbad entfernt. Aus demselben Grunde wurde das Gasthermometer weder beim Eis- noch beim Siedepunkt beobachtet, sondern nur bei Zimmertemperatur mit einem Quecksilberthermometer verglichen, und der Spannungskoeffizient den Beobachtungen anderer Autoren entnommen.

Day und Clement[1]) haben nahezu die gleichen Messungen, wie Holborn und Day ausgeführt. (Stickstoffthermometer, Anfangsdruck etwa 300 mm. Platiniridiumgefäß mit 10 Proz. Ir, Volumen des Gefäßes etwa 200 ccm, schädliches Volumen etwa 0,3 ccm). Sie trafen einige Abänderungen bei der Anordnung des Gasthermometers und erzielten insbesondere eine günstigere Temperaturverteilung in dem elektrischen Ofen längs des Gasthermometergefäßes. Indessen fanden sie für alle Erstarrungspunkte (Tiegelmethode) zweifellos zu niedrige Werte.

Day und Sosman[1]) bearbeiteten dasselbe Thema noch einmal. Sie benutzten ein Gasthermometergefäß aus Platinrhodium mit 20 Proz. Rh (Stickstofffüllung vom Anfangsdruck $p_0 = 220 - 350$ mm. Volumen des Gefäßes 206 ccm, schädliches Volumen 0,3 ccm) und legten besonderen Wert darauf, daß die Thermoelemente in gutem Zustande blieben. Die jetzt ermittelten Schmelzpunkte liegen, wenn man von Zink absieht, den von Holborn und Day gefundenen Werten wieder erheblich näher.

In einer zweiten Arbeit haben Day und Sosman[3]) mit dem soeben erwähnten Gasthermometergefäß und einer Stickstofffüllung vom Anfangsdruck 500 mm ein Thermoelement Platin gegen Platinrhodium zwischen 300 und 630° im Flüssigkeitsbade verglichen und dann mit dem Thermoelement einige Fixpunkte bestimmt.

Endlich sei noch erwahnt, daß Day und Sosman[2]) Schmelzpunkte einer großen Zahl von Mineralien, eutektischen Gemischen und reinen Salzen, die seit dem Jahre 1905 im Geophysical Laboratory bestimmt sind, zusammengestellt haben. Davon sei hier der Schmelzpunkt von $NaCl$ bei 800° und derjenige von Na_2SO_4 bei 884° genannt.

Die drei letzten Beobachtungsreihen der Tabelle 18 sind unter Anwendung des Platinthermometers (Tiegelmethode) gewonnen worden. Die Temperaturen der Fixpunkte sind mit Hilfe von Tabelle 13 auf den Schwefelsiedepunkt 444,50 und somit auf die thermodynamische Skala umgerechnet. Die Fixpunkte hoherer Temperaturen sind in Klammern gesetzt, da die quadratische Formel für den Widerstand des Platins oberhalb des Schwefelsiedepunktes noch nicht mit genugender Sicherheit bewiesen ist.

Die unter Callendar und Griffiths aufgefuhrten Zahlen sind aus einer Callendarschen[4]) Veroffentlichung entnommen, bei der der Schwefelsiedepunkt zu 444,53 angesetzt wurde. Sie stammen, wenigstens zum Teil, aus einer gemeinsam mit Griffiths [Callendar und Griffiths[1])] ausgeführten Untersuchung.

Waidner und Burgess[4]) nahmen den Schwefelsiedepunkt zu 444,70 an und untersuchten von jedem Metall Proben verschiedener Herkunft. Fur Zinn, Kadmium, Zink und Antimon sahen sie diejenigen Schmelzpunkte als die zuverlässigsten an, welche fur die von Kahlbaum stammenden sehr reinen Metalle gefunden wurden. — Die eutektischen Mischungen 72 Gewichtsteile Silber mit 28 Teilen Kupfer (entsprechend der Verbindung Ag_3Cu_2) sowie Kupfer mit 3,5 Proz. Cu_2O ergaben scharfe Erstarrungspunkte.

Holborn und Henning[6]) beobachteten die Erstarrungspunkte reinster Kahlbaumscher Metalle und legten den Schwefelsiedepunkt 444,51° zugrunde.

Alle mitgeteilten Schmelzpunkte beziehen sich auf den Druck einer Atmosphäre. Nach Johnston und Adams[1]) läßt sich die Schmelztemperatur von Blei, Kadmium und Zink als lineare Funktion des Druckes darstellen. Sie ist bei 2000 Atm. um 16,1° bzw. 12,6° bzw. 6,6° höher als bei dem Druck einer Atmosphäre.

§ 78. Schmelzpunkte oberhalb 1100°.

Oberhalb 1100° gibt es nur zwei voneinander unabhängige Reihen zur Beobachtung von Fixpunkten. Bei beiden wurde mit einem Platinrhodiumelement gemessen, das zuvor mit dem Gasthermometer geeicht war.

Holborn und Valentiner[1]) bedienten sich zweier verschiedener Gasthermometergefäße, das eine bestand aus Pt Ir mit 20 Proz. Ir (Volumen 208 ccm, schädlicher Raum etwa 0,9 ccm), das andere aus reinem Iridium (Volumen 54 ccm, schädlicher Raum etwa 1 ccm). Das erstere wurde in einem vertikal stehenden Ofen aus Marquardtscher Masse durch eine elektrisch geglühte Platinhaut bis 1600° geheizt, das zweite in einem elektrisch geheizten Iridiumrohr bis 1685°. Es ist bei diesen hohen Temperaturen sehr schwierig, eine gleichmäßige Temperaturverteilung längs des Gasthermometergefäßes zu erzielen. Am günstigsten waren noch die Bedingungen bei dem zuerst genannten Platiniridiumthermometer, doch traten auch hier längs des Gefäßes Temperaturdifferenzen von 35° auf. Die Temperaturverteilung mußte häufig gemessen werden und aus ihr ein solcher Mittelwert gebildet werden, daß die vom Gasthermometer angezeigte Temperatur mit derjenigen der Lotstelle des Thermoelementes übereinstimmte. Mit dem geeichten Thermoelement wurde dann der Palladiumschmelzpunkt nach der Drahtmethode gemessen und zu 1575° gefunden.

Day und Sosman[1]) haben das Thermoelement Pt/Pt Rh bis 1550° an das Stickstoffthermometer angeschlossen. Sie erzielten eine günstigere Temperaturverteilung im elektrischen Ofen als Holborn und Valentiner und ordneten längs des Gasthermometergefäßes mehrere Thermoelemente an. Das Gefäß besaß eine Einstülpung, in die das Hauptthermoelement eingeführt wurde; außerdem wurden mehrere Platindrähte direkt an das Gefäß angeschweißt und ihre thermoelektrische Kraft gegen das aus Pt-Rh bestehende Gefäß des Gasthermometers gemessen. Mit dem geeichten Thermoelement haben Day und Sosman sodann die Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte von Metallen und Mineralien nach der Tiegelmethode bestimmt. Nickel, Kobalt und Palladium (etwa 200 g) wurden im Magnesiatiegel, Diopsid und Anorthit im Platintiegel geschmolzen. Der Schmelzpunkt des Diopsids ist schärfer beobachtbar als derjenige des Anorthits. Erstarrungspunkte konnten bei beiden infolge starker Unterkühlung nicht gewonnen werden. Kobalt ist schwer genügend rein darzustellen. Nickel scheint in flüssigem Zustande sowohl Wasserstoff wie auch Stickstoff aufzunehmen und ähnlich, wie es Silber mit Sauerstoff tut, beim Erstarren wieder abzugeben. Auch beim Palladium treten wahrscheinlich ähnliche Absorptionserscheinungen auf. Bei diesem Metall kommt als störender Nebenumstand noch hinzu, daß sich seine Dämpfe mit dem Metall des Thermoelementes leicht legieren und dessen elektromotorische Kraft verändern.

Folgende Schmelzpunkte wurden gemessen:

Diopsid	Nickel	Kobalt	Palladium	Anorthit
1391	1452	1490	1549	1550°

Der Palladiumschmelzpunkt liegt also nach diesen Messungen 26° tiefer, als ihn Holborn und Valentiner beobachteten. Der Grund für diesen Unterschied ist bisher nicht gefunden. Jedenfalls kann er nicht in einem Unterschied zwischen der Draht- und der Tiegelmethode zu suchen sein, da sowohl die deutschen wie die amerikanischen Forscher am Schmelzpunkt des Palladiums die gleichen elektromotorischen Kräfte ihrer auch in tieferen Temperateren übereinstimmenden Thermoelemente fanden.

Neue gasthermometrische Beobachtungen sind zur Aufklärung der Unterschiede dringend erwunscht, um so mehr, als es scheint, daß auch die Strahlungsmessungen keine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Skala herbeizuführen imstande sind.

Optische Bestimmung des Schmelzpunktes von Palladium und Platin. Diese Methode stützt sich auf Gleichung (108). Gemessen wird das Helligkeitsverhältnis Φ des schwarzen Korpers zwischen der unbekannten Temperatur T und einer bekannten Vergleichstemperatur T_0

Das Helligkeitsverhaltnis des schwarzen Korpers zwischen der Schmelztemperatur des Palladiums oder Platins und einer tieferen gasthermometrisch wohl bekannten Temperatur, etwa der Schmelztemperatur des Goldes, ist mehrfach beobachtet worden [z. B. Nernst und v. Wartenberg[1]), Holborn und Valentiner[1])]. Für die Messungen am Platin bedient man sich schwarzer Korper aus Magnesia, die durch ein Iridiumrohr geheizt werden. Bei Anwendung von Kohleöfen muß man das Platin in ein Magnesiarohrchen einschließen, damit es nicht durch die Kohle verunreinigt wird. In den schwarzen Korper bringt man ein Stuckchen des Metalles, das man ebenso wie bei der Drahtmethode (§ 74) zwischen zwei höher schmelzenden Drähten (Platinrhodium) einschließt, die von einem elektrischen Strom geringer Stärke durchflossen werden. Es kommt darauf an, die Helligkeit des schwarzen Körpers in dem Augenblick der Stromunterbrechung zu bestimmen. Besser ist es den Schmelzpunkt der Metalle zunächst nach der Drahtmethode mit einem Thermoelement zu bestimmen und sodann die Temperatur des schwarzen Körpers bei der gleichen elektromotorischen Kraft des Thermoelementes konstant zu halten, wodurch die Helligkeit sicherer zu messen ist, als wenn sich die Temperatur des Strahlers ständig andert. Hoffmann und Meissner[1]) haben neben dieser Methode noch eine etwas abge-

änderte angewandt, indem sie nämlich kleine Hohlkorper aus Marquardtscher Masse, die sehr kleine Öffnungen besaßen und sich als einwandfreie schwarze Korper erwiesen, direkt in schmelzendes Gold und schmelzendes Palladium einfuhrten.

Waidner und Burgess[3]) haben die Vergleichstemperatur nicht durch den Goldschmelzpunkt, sondern durch ein geeichtes Thermoelement bestimmt. Fur die folgende Zusammenstellung sind nur diejenigen Beobachtungen herangezogen, bei denen die Vergleichstemperatur unterhalb 1100° lag.

In Tabelle 19 und 20 bedeutet Φ das Helligkeitsverhältnis zwischen einem schwarzen Körper von der Schmelztemperatur t des Palladiums bzw. des Platins und der Temperatur t_0, λ ist die Wellenlange, bei der beobachtet wurde. Die Schmelztemperaturen t sind berechnet mittels des Wertes $c_2 = 14\,350$, der Goldschmelzpunkt wurde zu 1063° angenommen; es sind die Differentialquotienten

$$\frac{\partial t}{\partial t_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \quad \text{und} \quad \frac{\partial t}{\partial c_2} = \frac{T(T_0 - T)}{c_2 T_0}.$$

Tabelle 19. Schmelzpunkt von Palladium.

Autor	Jahr	t_0	λ	Φ	t	$\frac{\partial t}{\partial t_0}$	$\frac{\partial t}{\partial c_2}$
Nernst und v Wartenberg .	1906	1063	0,5896	180,9	1551,1	1,9	− 0,047
Holborn und Valentiner . . .	1907	1063	0,656	92,1	1572,9	1,9	− 0,047
Waidner und Burgess	1907	985	0,666	200	1548,5	2,1	− 0,057
Hoffmann und Meißner . . .	1912	1063	0,6563	80,5	1552,5	1,9	− 0,047
„ „ „ . . .	1913	1063	0,6563	81,5	1554,3	1,9	− 0,047
				Mittel 1556			

Tabelle 20. Schmelzpunkt von Platin.

Autor	Jahr	t_0	λ	Φ	t	$\frac{\partial t}{\partial t_0}$	$\frac{\partial t}{\partial c_2}$
Nernst und v. Wartenberg . .	1906	1063	0,5896	518	1760,7	2,8	− 0,074
Holborn und Valentiner . . .	1907	1063	0,656	297	1775,3	2,8	− 0,074
Waidner und Burgess .	1907	1080	0,668	199	1756,7	2,8	− 0,071
				Mittel 1764			

Ist c_2 um 1 Proz. seines Wertes unsicher, so betragt die hieraus hervorgehende Unsicherheit des Palladiumschmelzpunktes 7 bis 8°, die Unsicherheit des Platinschmelzpunktes 10 bis 11°. Die Tempe-

raturen t sind auf 0,1° angegeben worden, um eine Umrechnung auf andere c_2 und t_0 leicht bis auf 1° genau ausführen zu können. Die Unsicherheiten, welche allein in den Helligkeitsvergleichungen stecken, erreichen aber größere Beträge, als einer Unsicherheit von c_2 um 1 Proz. entspricht.

Wenngleich die Schmelztemperaturen von Palladium und Platin noch nicht sicher bekannt sind, so spielen diese Fixpunkte für die Messung sehr hoher Temperaturen doch eine wichtige Rolle: durch sie ist die Möglichkeit gegeben, eine ganz bestimmte Helligkeit des schwarzen Körpers festzulegen, mit der nun unter Anwendung der gebräuchlichen Mittel zur Lichtabschwächung (§ 57 und 58) höhere Strahlungsintensitäten verglichen werden können. Bei der optischen Temperaturmessung ist es dringend notwendig, nicht nur die Temperatur des zugrunde gelegten Fixpunktes, sondern auch den Wert von c_2 anzugeben, mit dem die Rechnung durchgeführt ist, damit jederzeit bei Veränderung des Zahlenwertes von Fixpunkt und Strahlungskonstante eine Umrechnung erfolgen kann.

Das Metall, dessen Schmelzpunkt zur Basis der Strahlungsbeobachtungen gemacht wird, muß natürlich rein sein. Bei Palladium und Platin können in dieser Beziehung unter Umständen Zweifel entstehen. So fanden Hoffmann und Meissner[1]) bei einem nicht genügend sorgfältig gereinigten Palladium einen um 9,5° tieferen Schmelzpunkt, als er für gewöhnlich beobachtet wurde, und Forsythe[1]) stellte fest, daß Platin von der amerikanischen Firma Baker etwa 6° tiefer schmilzt, als das von Heraus bezogene Metall.

Die Messungen, bei denen keine kontinuierlich veränderte Lichtschwächung angewendet werden kann, die also nicht einen Fixpunkt direkt, sondern nur eine mehr oder weniger weit davon entfernte Temperatur als Ausgangspunkt nehmen können, lassen sich weniger leicht einer Umrechnung unterziehen. Diese gelingt, wenigstens annäherungsweise, nur dann, wenn die für die Messung verwendete Temperaturskala durch mehrere Fixpunkte definiert ist.

Aus der großen Anzahl von Untersuchungen, durch die Schmelzpunkte bei sehr hohen Temperaturen bestimmt wurden, mögen hier einige zum Zweck der Orientierung mitgeteilt werden. Vielfach sind die Unsicherheiten wegen nicht genügender Reinheit der Stoffe sehr groß. Nimmt man das van 't Hoffsche Gesetz für die Schmelzpunktserniedrigung als anwendbar an, so erkennt man, daß bei den hohen Temperaturen schon kleine Beimengungen von bedeutendem Einfluß sein können, da die Schmelzpunktserniedrigung dem Quadrat der absoluten Schmelztemperatur proportional ist. Beispielsweise

berechnet v. Wartenberg[6]), daß der Schmelzpunkt des Wolframs (Molekulargewicht 184) durch 1 Proz. Kohle (Molekulargewicht 12), dem 31,6 Proz. Wolframcarbid W_2C entsprechen, um 485° erniedrigt wird.

Nach v. Wartenberg[4]) gelten, ausgehend von dem Platinschmelzpunkt 1745 und $c_2 = 14600$ folgende Schmelztemperaturen:

Iridium	2360	PtRh (10 Proz. Rh) . .	1830
Rhodium . . .	1940	Molybdän	> 2500
Vanadium	1710	Nernststiftmasse .	2550

Burgess und Waltenberg[1]) definierten die Skala durch die Schmelzpunkte von Ni 1452°; Pd 1549°, Pt 1755° und fanden die Schmelztemperaturen

Kobalt	1478 ± 5	Vanadium	1720 ± 30
Eisen	1530 ± 5	Titan . . .	1795 ± 15
Mangan . .	1260 ± 20		

Die Metalle wurden in sehr geringen Mengen (0,001 mg) auf Pt- oder Ir-Streifen in einer Wasserstoffatmosphare geschmolzen und die Temperatur mit dem Mikropyrometer (§ 58) beobachtet. Auf möglichste Reinheit der Metalle wurde Wert gelegt. Das Eisen war teils durch Elektrolyse gewonnen, teils wurde es ebenso wie Kobalt aus dem Oxyd im Wasserstoff zum Metall reduziert, und zwar direkt auf dem Platinstreifen

v. Pirani und Meyer[1, 8]) sowie Forsythe[1]) geben Zusammenstellungen aller Beobachtungen von Wolfram, Tantal und Molybdan. Danach schmilzt Molybdan bei 2300, Tantal 2800, Wolfram bei 3000°

Fur die Schmelzpunkte von Metalloxyden gelten nach Kanold[1]) und Ruff[1]) folgende Zahlen:

Chromoxyd . . .	2000°	Calciumoxyd .	2600°
Aluminiumoxyd . .	2020	Zirkonoxyd	2600
Berylliumoxyd . .	2500	Magnesiumoxyd	2800

§ 79. Erstarrungspunkte unterhalb 0°.

Kryohydrate. Die Erstarrungspunkte der Kryohydrate spielen in der Thermometrie bisher keine wichtige Rolle. Zur Orientierung mögen hier einige Erstarrungstemperaturen nebst den zugehörigen Konzentrationen (Gewichtsprozente in der Lösung) einiger wässeriger Lösungen mitgeteilt werden.

	Konzentration Proz	Erstarrungs-temperatur		Konzentration Proz	Erstarrungs-temperatur
KNO_3 .	11	— 2,9	MgCl	22	— 34
KCl .	20	— 11	H_2SO_4	39	— 75
$NaNO_3$.	37	— 18,5	HCl . . .	25	— 86
NaCl .	22	— 21			

Diese Zahlen sind aus den Tabellen von Landolt und Bornstein, 3. Aufl., S. 318, 1912 ausgewählt.

Quecksilber. Quecksilber laßt sich durch Destillation im luftleeren Raum außerordentlich rein darstellen und liefert infolge seiner guten Warmeleitung einen sehr scharfen Erstarrungspunkt. Bei nur 30 ccm Quecksilber, die man in ein doppelwandiges Glasrohr füllt, und durch ein Bad von etwa — 44° abkuhlt, geht die Umwandlung vom flüssigen zum festen Zustand so langsam vor sich, daß die Temperatur des Quecksilbers langer als eine Stunde auf einige Tausendstel Grad konstant bleibt. Auf diese Weise fand der Verfasser[7]) mit verschiedenen an das Wasserstoffthermometer angeschlossenen Platinthermometern den Erstarrungspunkt des Quecksilbers zu — 38,89°.

B. Stewart[1]) beobachtete diesen Fixpunkt direkt mit einem Luftthermometer konstanten Volumens zu — 38,85°.

Chappuis[8]) stellte zunächst den Unterschied der Quecksilberthermometer aus verre dur gegen das internationale Wasserstoffthermometer zwischen 0 und — 39° fest und beobachtete dann mit dem Quecksilberthermometer den Quecksilbererstarrungspunkt zu — 38,80 + 0,02°. Chree[1]) beobachtete auf dieselbe Weise ebenfalls mit Thermometern aus verre dur und fand — 38,86°.

Organische Flüssigkeiten. Es gibt eine große Fülle organischer Stoffe, deren Erstarrungspunkte in tiefer Temperatur liegen. Eine umfangreiche Zusammenstellung aller hierher gehorigen Messungen hat J. Timmermanns[1]) gegeben. Die tiefste dort verzeichnete Temperatur ist die Erstarrungstemperatur des Isopentans bei — 158°.

Eine große Schwierigkeit besteht zunachst darin, die organischen Stoffe in genügender Reinheit darzustellen. Für thermometrische Zwecke konnen außerdem solche Flüssigkeiten, die sich an der Luft rasch zersetzen oder leicht viel Feuchtigkeit aufnehmen, nicht in Betracht kommen. Verhältnismaßig gut geeignet scheinen Chlorbenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äthylather zu sein, die schon sehr rein im Handel, z. B. bei Kahlbaum zu haben sind. Man kann sie, von Chloroform abgesehen, trocknen, indem man sie

einige Zeit uber Phosphorsaureanhydrid stehen laßt, das gleich
auch jeden Gehalt an Alkohol absorbiert Chloroform wird
Phosphorsäure zersetzt. Man trocknet es uber frisch gebranntem
Die reine Substanz erhalt man durch Abdestillieren im Wass

Für die obengenannten Stoffe fand der Verfasser[7]) im Jahre
nach derselben Methode wie fur den Erstarrungspunkt des Q
silbers (siehe oben) folgende Erstarrungspunkte in der Skala
Wasserstoffthermometers konstanten Volumens.

Chlorbenzol .	— 45,5
Chloroform .	— 63,7
Schwefelkohlenstoff . .	— 112,0
Äthyläther	— 123,6

Bei den alteren Messungen dieser Fixpunkte ist vielfacl
zugrunde gelegte Temperaturskala unsicher, wie z. B. bei den I
achtungen von J. Timmermanns, oder es fehlte an Badern, in
die Erstarrung oder der Schmelzprozeß genügend langsam
genommen werden konnte, wie z. B. bei Holborn und Wi
Diese Beobachter fanden für den Schmelzpunkt von Äthyl
—117,6°, ein Wert, der sehr stark von der oben fur den Erstarru
punkt angegebenen Zahl abweicht. Dies erklärt sich, wie z
Timmermanns[1]) nachgewiesen hat, dadurch, daß der Äther dim
ist und daß fur gewohnlich bei Beobachtung des Schmelzpunkte
eine, bei Beobachtung des Erstarrungspunktes die andere M
fikation vorhanden ist. Timmermanns gibt fur diese Punkt
Temperaturen —116,2 und —123,3 an

Durch schmelzenden Schwefelkohlenstoff kann man nach S
und Friederici[1]) ein Bad von einigen Hundert Kubikzentim
langere Zeit auf konstanter Temperatur halten. Zur Herrich
des Bades empfiehlt es sich, zwei Dewargefaße zu verwenden.
dem einen kühlt man Schwefelkohlenstoff durch langsam dar
gegossene flussige Luft unter ständigem Ruhren bis nahe zum
starrungspunkt ab; das andere füllt man etwa zur Halfte mit flüs
Luft und tropft in dieselbe unter Umrühren Schwefelkohlen
hinein. Dieser erstarrt und bildet eine poröse Masse, in der nach
nach alle flüssige Luft aufgesogen wird. Schließlich gießt man
Inhalt der beiden Dewargefäße zusammen und erhalt so eine br
Masse, die eine Stunde und länger konstante Temperatur behäl

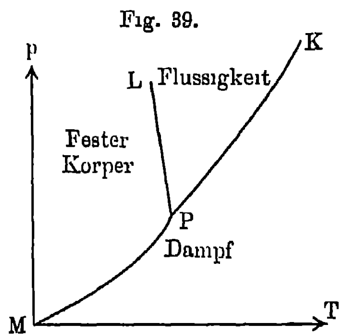
Erstarrungspunkte von Gasen. Diese kommen als Fixpu
noch nicht in Betracht. Sie haben nur als untere Grenze für
flüssigen Zustand der Gase Bedeutung und sollen infolgedessen
den Siedepunkten (§ 85) mit aufgeführt werden

§ 80. Siedepunkte. Allgemeines.

Gleichzeitig mit den Siedepunkten mogen die Sublimationspunkte besprochen werden. Beide hangen im Gegensatz zu den Schmelzpunkten stark vom Druck ab.

Für ein System von zwei im Gleichgewichtszustand befindlichen Phasen läßt sich die Abhängigkeit der Temperatur T vom Druck p durch Fig. 39 übersichtlich darstellen. PK, PL und PM seien die Gleichgewichtskurven zwischen Flussigkeit und Dampf, festem Korper und Flussigkeit, sowie festem Korper und Dampf. PK bzw. PM veranschaulicht die Abhangigkeit der Siede- bzw. Sublimationstemperatur vom Druck. PL ist die Schmelzkurve, die stets nahe parallel der p-Achse verläuft, da die Schmelztemperatur wenig mit dem Druck veränderlich ist. Im Punkt P, dem sogenannten Tripelpunkt, sind nicht nur zwei, sondern alle drei Phasen im Gleichgewicht miteinander, d. h. alle drei besitzen bei derselben Temperatur T den gleichen Druck p. Beim Wasser z. B. ist am Tripelpunkt $p = 4{,}58$ mm Hg und $t = +\,0{,}0074^{0}$. Im allgemeinen gehört zu dem Tripelpunkt ein kleiner Druck. Eine bekannte Ausnahme bildet Kohlensäure, bei der der Tripelpunkt in der Nähe von 5 Atm. liegt, so daß bei gewöhnlichem Druck keine flüssige Phase bestehen kann.

Fig. 39.



Die Kurve des gesättigten Dampfes ist nach oben durch den kritischen Punkt K begrenzt. Dampf und Flussigkeit konnen sich also nur im Gleichgewichtszustand befinden, solange es sich um Drucke und Temperaturen handelt, die zwischen dem kritischen Druck und dem Sattigungsdruck beim Schmelzen bzw. zwischen der kritischen Temperatur und der Schmelztemperatur liegen. Innerhalb dieser Grenzen tritt der Gleichgewichtszustand stets ein, sobald Flüssigkeit und Dampf genügend lange miteinander in Berührung stehen.

Wenn der über einer Flüssigkeit befindliche Dampf mit einem fremden Gas, etwa Luft, gemischt ist, dann ist (fur den Sattigungszustand) der beobachteten Temperatur nicht der gesamte auf der Flüssigkeit lastende Druck, sondern nur der Partialdruck des zur Flüssigkeit gehörigen Dampfes zuzuordnen. Vermindert man den Partialdruck indem man ein Gas durch die Flüssigkeit hindurchperlt, das mit dem Dampf der Flüssigkeit nicht identisch ist (etwa

Luft durch Wasser oder Wasserstoff durch flüssige Luft), so tritt eine Temperaturerniedrigung ein, die man bis zum Erstarren der Flüssigkeit treiben kann.

Bei der Sublimation sind ganz ähnliche Verhältnisse vorhanden wie beim Sieden, es genügt darum nur von diesem letzteren Vorgang zu sprechen

Für die Beobachtung des Siedepunktes kommen drei verschiedene Methoden in Betracht:

Fall 1 Ist eine Flüssigkeit gegeben, über der ein beliebiger Gasdruck lastet, so kann man sie durch Erhöhung der Temperatur oder durch Verminderung des Gasdruckes zum Sieden bringen.

Am häufigsten ist der Gasdruck durch eine künstliche Atmosphäre gegeben. Während der Flüssigkeit standig Wärme zugeführt wird, bleibt der über ihr lastende Druck konstant. Es steigt die Temperatur, bis der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem äußeren Druck ist und das Sieden sich durch Dampfblasen, die in der Flüssigkeit aufsteigen, erkennbar macht. Sodann bleibt die Temperatur unverändert, solange noch eine flüssige Phase vorhanden ist. Die Analogie dieses Falles mit dem Schmelzprozeß ist deutlich.

Fall 2 Ist keine flüssige, sondern nur eine dampfförmige Phase gegeben, so erreicht man den Sättigungszustand durch Erhöhung des Druckes oder Erniedrigung der Temperatur. Dabei tritt dann Kondensation des Dampfes ein.

Man kühlt einen nur sehr wenig überhitzten Dampfstrom, dessen Druck durch Kommunikation mit einem großen Luftvolumen konstant gehalten wird, ab, bis die Kondensation beginnt; dann ist der Dampf gesättigt.

Fall 3. Endlich kann man davon ausgehen, daß die flüssige und die dampfförmige Phase ohne ein fremdes Gas nebeneinander bestehen.

a) Man erhält dann einen bestimmten Punkt der Sättigungskurve, wenn man beide Phasen auf eine konstante Temperatur bringt und den Dampfdruck an einem Manometer beobachtet.

b) Zu dem gleichen Ziel gelangt man, wenn man durch ständiges Hineinpressen oder Abpumpen des Dampfes einen bestimmten Druck über der Flüssigkeit aufrecht erhält und die sich sodann einstellende Temperatur beobachtet. Diese Methode hat weniger zur Bestimmung des Sättigungsdruckes als zur Erzielung tiefer Temperatur Anwendung gefunden.

In Fall 1 und 2 ist das Gleichgewicht zwischen Flussigkeit und ımpf ein dynamisches, in Fall 3a ein statisches. Man unterscheidet ıngemäß die dynamische und die statische Methode zur Siedepunkts- stimmung

Darstellung der Beobachtungsresultate. Der Logarithmus asis 10) der Siedetemperatur $log\,T$ läßt sich in Abhängigkeit vom 'uck p (Millimeter Quecksilber) des gesättigten Dampfes in einem :ht zu großen Druckbereich durch die Formel

$$T = \frac{T_N}{1 - A\,log\,\frac{p}{760}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (118)$$

t sehr großer Genauigkeit darstellen (s Tabelle X des Anhangs). $_N = t_N + 273{,}10$ bedeutet die normale Siedetemperatur, d. h. fur n Dampfdruck $p = 760$ mm, und A ist eine Konstante. Die Formel eine Vereinfachung der von Rankine und Kirchhoff aufge- ıllten Gleichung und wurde mit der gleichen Kurzung, z. B. von etericı[1]) angewandt. Die Konstante A hat außer fur Wasserstoff d Helium einen Wert, der in der Nähe von 0,2 liegt.

Aus Gleichung (118) folgt

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}4343\,\frac{A}{p}\cdot\frac{T^2}{T_N},$$

ıo beim normalen Siedepunkte

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}0005714\,.\,A\,.\,T_N.$$

Sind die Temperaturen T und T_N um denselben Faktor zu korri- ɔren, so wird dadurch A nicht beeinflußt; sind alle Temperaturen ı den Betrag ε zu erhöhen, und ist T_m ein Mittelwert der Tempe- :uren, für die Gleichung (118) gilt, so hat man $A\left(1 + \frac{\varepsilon}{T_m}\right)$ statt zu setzen.

Ein Fehler von dA in A ändert die Temperatur T um den trag

$$dT = \frac{T}{T_N}(T - T_N)\frac{dA}{A}.$$

Als thermometrische Fixpunkte kommen nur die Siedetempera- 'en für Drucke in der Nähe einer Atmosphäre in Betracht.

§ 81. Beobachtungsmethoden des Siedepunktes.

Die dynamische Methode ist meist nur geringer Genauigkeit ıig, wenn man dem Fall 1 (§ 80) entsprechend die Temperatur in

der siedenden Flüssigkeit beobachtet und den zugehörigen Dampfdruck gleich dem über der Flüssigkeit lastenden Druck setzt. Der Grund dafür liegt, abgesehen von etwaigen Siedepunktserhöhungen durch gelöste Verunreinigungen, darin, daß in siedenden Flüssigkeiten stets Siedeverzüge und Überhitzungen auftreten, die sich mit stoßweiser Dampfentwickelung abwechseln. Besonders starke Siedeverzüge treten bei Quecksilber auf, auch bei Wasser und flüssigem Sauerstoff können sie beträchtlich sein, so daß die Siedetemperatur um einige zehntel Grad gefälscht wird. Über die Temperaturdifferenz zwischen dem siedenden Sauerstoff und seinem gesättigten Dampf hat Bestelmeyer[1]) eine besondere Untersuchung angestellt. Bei flüssigem Wasserstoff sind die Siedeverzüge verschwindend klein. Man kann sie auch bei anderen Flüssigkeiten in mäßigen Grenzen halten, wenn man die Flüssigkeit gut rührt oder in sie spitzige Körper, etwa Platinreste oder scharf gezähnte Glimmerplatten, einführt. An den Spitzen und den am Glimmer haftenden Luftteilchen bilden sich die Dampfblasen leicht.

Für Fall 2 ist es gleichgültig, ob in der Flüssigkeit, aus der der Dampf erzeugt wird, feste Stoffe gelöst sind oder nicht, da dadurch die Temperatur des gesättigten Dampfes nicht beeinflußt wird. Sehr wohl aber kommt es darauf an, daß der Dampf an der Stelle, wo seine Temperatur gemessen wird, frei von allen fremden gasförmigen Beimengungen ist. Wäre dies nicht der Fall, so dürfte nur sein Partialdruck in Rechnung gesetzt werden, während doch in der mit dem Dampf kommunizierenden Atmosphäre der Gesamtdruck gemessen wird. Diese Kommunikation kann dadurch geschehen, daß der Dampf direkt in die atmosphärische Luft strömt oder daß er durch einen Rückflußkühler mit einem (abgeschlossenen) Luftraum beliebigen Druckes in Verbindung gebracht wird. In diesem Fall kann man also nur richtige Resultate erhalten, wenn der Dampf so stark strömt, daß er die Luft aus dem Raume, in dem die Temperaturmessung stattfindet, völlig vertreibt und ständig fern hält.

Bei einer starken Strömung liegt aber die Gefahr vor, daß der von seiner Erzeugung her stets etwas überhitzte Dampf den Sättigungszustand nicht genügend nahe erreicht. Ferner macht die Druckmessung Schwierigkeiten. Da der Dampf zu der äußeren Atmosphäre hinströmt, so herrscht in dieser zweifellos niedrigerer Druck als an der Stelle, wo sich die Thermometer befinden. (Näheres siehe § 82.)

Die statische Methode (Fall 3, § 80) ist zweifellos der größten Genauigkeit fähig, jedoch nur, wenn ein Bad sehr konstanter Temperatur zur Verfügung steht.

Die Flussigkeit, deren Dampfdruck man bei einer bestimmten Temperatur messen will, bringt man moglichst ohne irgend welche fremden Bestandteile in ein Glaskolbchen, von dem aus ein Rohr zu dem Manometer fuhrt. Im übrigen wird die Flussigkeit und ihr Dampf vollkommen von der Umgebung abgesperrt.

Im allgemeinen wird nur das Glaskölbchen auf die Temperatur gebracht, die für die Messung in Betracht kommt, wahrend die übrigen Teile, besonders das (Quecksilber-)Manometer sich auf Zimmertemperatur befinden. Eine derartige Anordnung ist nur dann einwandfrei, wenn der Dampf nirgends eine tiefere Temperatur annehmen kann als in dem Kolbchen. Wurde er etwa an der Oberflache des Bades, die sich leicht durch Verdampfung abkuhlt, oder in der Nahe des Manometers einer tieferen Temperatur ausgesetzt als in den ubrigen Teilen des Apparates, so würde er sich hier kondensieren; alle Flüssigkeit würde nach dieser Stelle destillieren und der gemessene Dampfdruck dieser tiefsten Temperatur entsprechen und nicht derjenigen des Kölbchens. Daraus geht hervor, daß die statische Methode im wesentlichen nur für tiefe Temperaturen brauchbar ist. Es müssen sich nämlich die Dämpfe bei der Temperatur des Quecksilbermanometers bereits im uberhitzten Zustand befinden. Findet das Sieden unterhalb 0° statt, so ist diese Bedingung leicht erfullbar. Für höhere Temperaturen muß das Quecksilbermanometer geheizt werden. Quecksilber hat aber bei 60° bereits einen Dampfdruck von 0,025 und bei 100° einen solchen von 0,28 mm Quecksilber, der neben den zu messenden Dampfdrucken erheblich in Betracht kommen kann Bisher hat man die statische Methode noch nicht oberhalb 50° angewendet.

Der Durchmesser des Kolbchens kann beliebig gewählt werden. Theoretisch ist zu bedenken, daß die Kapillarität gewissen Einfluß auf den Dampfdruck hat und daß derselbe an einer konvexen Fläche größer, an einer konkaven Fläche kleiner als an einer ebenen Fläche ist. Nach einer von Kelvin aufgestellten Formel ist dieser Unterschied

$$\Delta p = \frac{\varphi \delta}{d - \delta} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

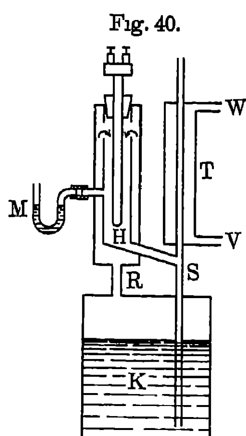
wenn man mit φ die Kapillarspannung, mit r_1 und r_2 die Hauptkrummungsradien der Oberfläche, mit δ die Dichte des Dampfes, mit d die Dichte der Flüssigkeit bezeichnet. φ ist, in mg-Gewicht pro Millimeter ausgedrückt, für Wasser 7,5, für Glycerin 11, für Quecksilber 45, für flüssige Gase 1 bis 4. Die Einflusse der Krümmung auf den Dampfdruck sind fast immer äußerst klein. Bei Wasser-

tropfchen von 20° und einem Radius von 0,0001 mm ist der Dampfdruck erst um 0,2 mm, d. h. also etwa 1 Proz. vergrößert. In diesem Falle ist δ allerdings besonders klein, nämlich 0,000017. Der Dampfdruck flussigen Sauerstoffes wurde beim normalen Siedepunkt in einem Kapillarrohrchen von 0,1 mm Radius um etwa 0,006 mm Hg zu klein beobachtet werden

§ 82. Der Siedepunkt des Wassers.

Den Siedepunkt des Wassers beobachtet man stets nach der dynamischen Methode, und zwar für die Zwecke der Thermometrie nach Fall 2 (§ 80, 81) durch Bestimmung der Kondensationstemperatur des gesättigten Dampfes. Bei wechselnden Anordnungen gelingt es nur schwer, ihn genauer als auf 0,005° zu messen. Die Siedeapparate zur barometrischen Hohenmessung liefern hohere relative (nicht absolute) Genauigkeit, wenn man sie stets unter genau denselben Bedingungen (gleich hoch brennende Spirituslampe) verwendet und man die Temperatur stets die gleiche Anzahl Minuten nach Beginn des Siedens abliest. Fur die Schwankungen der Siedetemperatur sind Überhitzung und Verunreinigung des Dampfes oder Fehler in der Messung seines Druckes verantwortlich zu machen. Eine gunstige Anordnung für Beobachtung des Wassersiedepunktes ist in Fig. 40 dargestellt

Fig. 40.



In dem mit Wasser gefullten kupfernen Kessel K wird der Dampf erzeugt, entweder durch eine darunter gestellte Bunsenflamme oder besser durch eine innerhalb K angeordnete elektrische Heizspule, die durch Glimmer isoliert in eine Hulse aus dünnem Kupferblech eingeschlossen und ganzlich vom Wasser bedeckt ist. Durch die elektrische Heizung kann sehr gleichmäßiges Sieden erzielt werden. Dasselbe erreicht man auch, wenn man den Kessel K mit seinem unteren Teil in ein Ölbad stellt, das durch einen Gasbrenner geheizt wird. Man muß alle dampferfüllten Räume (etwa durch Filz- oder Asbestmantel) gegen plotzliche Temperaturänderungen schützen, die Druckanderungen und unregelmaßiges Sieden im Gefolge haben.

Der Dampf tritt durch das Rohr R in den äußeren Mantel einer aus Metall gefertigten Rudbergschen Rohre und gelangt

sodann in den inneren Raum *H*, wo er an den Instrumenten, die durch Korke dicht eingesetzt werden, vorüberstreicht. Der kondensierte Dampf fließt entweder sofort durch die Röhre *R* und *S* in den Kessel zurück oder nachdem er den Liebigschen Kühler *T* durchlaufen hat, dem durch das Rohr *V* kaltes Wasser zuströmt. Der Dampfdruck innerhalb des Raumes *H* unterscheidet sich infolge der Strömung des Dampfes vom Gasdruck am Ende des Rohres *T*, oder wenn das Rohr *T* offen ist, vom Atmosphärendruck. Im allgemeinen ist dieser Überdruck klein und man kann ihn leicht durch das Wassermanometer *M* messen

Bei schnell strömendem Dampf kann eine Störung dieser Messung dadurch entstehen, daß der Dampf eine dynamische Saugwirkung auf das Differentialmanometer ausübt und also dessen Druckangabe erniedrigt. Am besten wählt man den Raum um die Meßinstrumente verhältnismäßig weit, gewährt dem Dampf aber nur eine enge Austrittsöffnung, damit er hier schnell strömt und fremde Gase fernhält.

Bisweilen ist es, zumal wenn es sich darum handelt, die Zuverlässigkeit der Messung zu prüfen, vorteilhaft, den Druck des Wasserdampfes absichtlich zu verändern. Zu dem Zweck läßt man *T* nicht in der freien Atmosphäre enden, sondern verbindet es durch ein Rohr mit einem abgeschlossenen Luftvolumen von etwa 5 bis 10 Litern, dessen Druck leicht verändert werden kann und dessen Temperatur durch ein Wasserbad konstant gehalten wird.

Es ist nicht möglich, Dampf zu erzeugen, der keine Spuren von Überhitzung aufweist. Man muß also dafür Sorge tragen, daß die Dämpfe mit Flächen in Berührung kommen, die die Wärme wenigstens bis zu gewissem Grade nach außen leiten, damit an ihnen die Kondensation einsetzen kann und der Dampf gezwungen ist, sich bis zu seiner Sättigung abzukühlen Bei der großen Verdampfungswärme des Wassers ist eine vollständige Kondensation und ein Sinken der Temperatur unter den Siedepunkt nicht leicht zu befürchten. Ein anderes Mittel zur Aufhebung der Überhitzung besteht darin, den Dampf durch eine Schicht Wasser treten zu lassen, bevor er in die eigentliche Siederöhre gelangt.

Sind dem Wasserdampf fremde gasförmige Stoffe beigemengt und beträgt deren Partialdruck 0,3 mm — oder ist dem Volumen nach 0,04 Proz. fremde Beimengung im Wasserdampf enthalten —, so erniedrigt sich dadurch seine Siedetemperatur um 0,01° Aus diesem Grunde ist mit großer Sorgfalt dafür zu sorgen, daß keine Luft in den Dampf gelangen kann, ferner sind Öl und ähnliche Stoffe,

welche bei 100° schon einen beträchtlichen Dampfdruck besitzen, aus dem Siedeapparat fern zu halten.

Um den Siedepunkt mit einer Genauigkeit von 0,01°, zu erhalten, ist der Druck auf 0,3 mm Hg abzulesen, oder der Überdruck im Wassermanometer auf 3 mm. Bei größeren Anforderungen spielt die Einwirkung wechselnder Kapillarkräfte auf die Kuppen leicht eine störende Rolle. Besonders gilt dies für das Wassermanometer. Pernet, Jaeger und Gumlich[1]) setzten den geschlossenen Schenkel des Wassermanometers mittels eines Dreiwegehahnes abwechselnd mit dem Dampfraum und der Atmosphäre in Verbindung. Der Unterschied bei der Ablesung liefert dann den gesuchten Überdruck, wenn man den offenen Schenkel in einem größeren Wasservolumen enden läßt, dessen Niveauschwankungen unbeachtet bleiben können.

Der Sättigungsdruck des Dampfes setzt sich aus dem am Differentialmanometer abgelesenen Überdruck und dem Atmosphärendruck zusammen. Den Atmosphärendruck hat man für den Ort des Wassermanometers zu bestimmen, also die Höhendifferenz gegen den unteren Meniskus des Quecksilberbarometers in Rechnung zu setzen. 1 m Höhendifferenz entspricht bei 18° einer Quecksilberhöhe von 0,089 mm.

Alle Drucke sind auf eine Quecksilbersäule von 0° sowie auf normale Schwere zu reduzieren. Diese letztere Korrektion geschieht mit sehr großer Näherung durch Multiplikation des Barometerstandes mit

$$(1 - 0{,}00259 \cos 2\varphi)(1 - 0{,}196 \cdot 10^{-6} H),$$

wenn man mit φ die geographische Breite und mit H die in Metern gemessene Höhe des Ortes über dem Meeresspiegel bezeichnet. Als normale Schwere gilt der Wert 980,665 cm sec^{-2}. Diese Zahl ist für die Korrektion nur dann von Wert, wenn man am Beobachtungsort die Schwerebeschleunigung direkt gemessen hat.

Die Dichte des Quecksilbers geht nicht in die Rechnung ein, es wird nur gefordert, daß das Quecksilber rein ist.

Tabelle VIII des Anhanges liefert durch Interpolation für jeden in Betracht kommenden Druck p die zugehörige Temperatur t des gesättigten Wasserdampfes. Sie ist nach der Formel

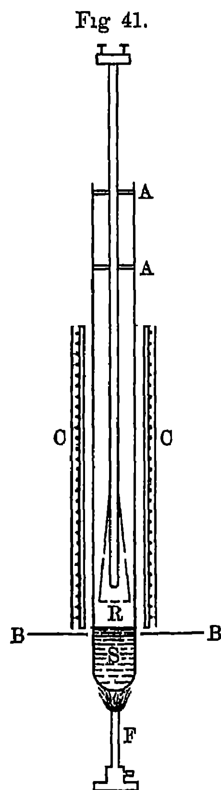
$$T = \frac{373{,}090}{1 - 0{,}17225 \log \frac{p}{760}}$$

berechnet, der neben einigen anderen Messungen die Beobachtungen von Holborn und Henning[7]) zugrunde liegen.

§ 83. Der Siedepunkt des Schwefels.

Der Siedepunkt des Schwefels ist neben dem Eis- und Siedepunkt des Wassers der wichtigste Fixpunkt. Er spielt bei der Platinthermometrie (§ 28) eine bedeutende Rolle. Im Prinzip sind bei ihm die gleichen Gesichtspunkte zu beobachten wie beim Siedepunkt des Wassers. Die speziellen Anordnungen sind mannigfach. Schwefel geht bei etwa 110° in eine rotbräunliche Flüssigkeit über, die bei 445° siedet. Als Gefäß verwendet man Eisen oder besser Glas. Besondere Vorzüge vor anderen Glassorten besitzt das Jenaer Borosilikatglas 59''', das beim vorsichtigen Abkühlen und Wiedererwärmen des Schwefels nicht springt. Man wählt Glasröhren von etwa 5 cm Durchmesser und 40 bis 50 cm Länge; der geschmolzene Schwefel braucht nur eine Höhe von etwa 6 cm in der Röhre einzunehmen. Seine Heizung kann durch elektrischen Strom oder durch eine Gasflamme erfolgen. Ein bis in alle Einzelheiten durchgebildeter Schwefelsiedeapparat mit elektrischer Heizung ist von R. Rothe[3]) und Meissner[3]) beschrieben worden. Hier soll nur auf eine sehr einfache Form [siehe Holborn u. Henning[5])] eingegangen werden, die sich bei zahlreichen Messungen gut bewährt hat (Fig. 41).

Fig 41.



Der Schwefel wird in einem Glasrohr durch einen Bunsenbrenner *F* geheizt, jedoch derart, daß die Flamme direkt nur die Flüssigkeit *S*, nicht dagegen den Dampf erwärmt. Zu diesem Zweck dient ein Blech *B*, durch dessen kreisförmige Öffnung das Glasrohr soweit ragt, daß sich der Meniskus der Flüssigkeit noch oberhalb des Bleches befindet. Der Dampf streicht an dem Thermometer vorüber, das an seinem unteren Ende mit einem durchlocherten Strahlungsschutz *R* von konischer Form versehen ist und kondensiert sich an den kälteren Teilen des Glasrohres teils als Flüssigkeit, teils als Schwefelblume. Das Rohr verschließt man lose durch zwei Asbestscheiben *A* und *A'*, die verhindern, daß der dampfförmige Schwefel, der sich an der freien Atmosphäre sofort entzündet, in die Zimmerluft tritt. Fest darf der Verschluß andererseits nicht sein, wenn

keine besondere Vorrichtung für die Druckmessung vorgesehen ist, da sonst der Barometerstand keine Kontrolle über die Änderung der Siedetemperatur liefert. Das Schutzrohr C, das elektrisch geheizt werden kann, dient dazu, die Schwefeldämpfe vor vorzeitigem Wärmeverlust zu schützen. Die Temperatur des Rohres muß aber stets unter derjenigen der Schwefeldämpfe bleiben, damit nicht die Gefahr einer Überhitzung entsteht.

Man muß dafür Sorge tragen, daß die Schwefeldämpfe in einem gewissen Bereich des Glasrohres unveränderte Temperatur haben und daß also die Angaben des Thermometers unverändert bleiben, wenn man es in diesem Bereich um etwa 10 cm in der Höhe verschiebt. Anderenfalls kann man nicht sicher sein, die richtige Temperatur zu messen.

Ein sehr wesentlicher Bestandteil der Anordnung ist das Rohr R, das das Thermometer vor herabrinnendem kondensierten Schwefel sowie vor Wärmeverlusten durch Strahlung schützen soll und zu diesem Zweck zuerst von Callendar und Griffiths[1]) im Jahre 1891 angewendet wurde. Es wird vielfach aus ausgeglühtem Asbest oder aus Eisenblech hergestellt. Man ordnet das Thermometer so in dem Strahlungsschutz an, daß es den Öffnungen für den zu- und abströmenden Schwefeldampf nicht zu nahe kommt. Es hat sich gezeigt, daß Thermometer, welche ohne den Kegel R in den Schwefeldampf gebracht werden, um 2° und mehr zu niedrig zeigen. Die Ursache dafür ist im wesentlichen darin zu suchen, daß der gesättigte Schwefeldampf die Ausstrahlung des heißen Thermometers gegen die etwas kältere Wandung der Glasröhre nicht genügend zu hindern imstande ist. Es ist also erforderlich, das Thermometer mit einem Körper zu umgeben, mit dem es sich möglichst im Strahlungsgleichgewicht befindet. Da aber auch das Schutzrohr R wegen seiner Ausstrahlung zur Glaswand nicht die Temperatur des Schwefeldampfes haben wird, so bleibt nur übrig, das Emissionsvermögen des Strahlungsschutzes auf der dem Thermometer zugekehrten Seite möglichst groß zu machen. Als vollständigen schwarzen Strahler kann man das Rohr R nicht ausbilden, weil es für den ein- und austretenden Schwefeldampf ziemlich große Öffnungen besitzen muß. Man kann es aber entweder aus einem schlecht reflektierenden Körper herstellen (Asbest, Eisen) oder im Inneren nach Möglichkeit schwärzen (Platinmoor). Auf diese Weise gelingt es [vgl. Meissner[3])], zu einwandfreien Resultaten für den Schwefelsiedepunkt zu gelangen, wenngleich auch zweifellos ein vollständiges Strahlungsgleichgewicht nicht erzielt werden kann. Ist das Thermometer nicht

in Glas eingeschlossen, sondern in einer Hülle, die für die Wärmestrahlung nicht durchlässig ist, wie Porzellan oder Metall (Platiniridiumgefaß des Gasthermometers), so scheint die innere Schwarzung des Schutzrohres R nicht mehr notwendig. Es ist dann erlaubt, sie aus einem Metall herzustellen, das auch in den Schwefeldämpfen blank bleibt, wie z. B. Aluminium. Ein nur durch ein Aluminiumrohr geschutztes Glasthermometer liefert aber den Schwefelsiedepunkt um etwa 0,2° zu niedrig.

Die günstigsten Versuchsbedingungen sind wahrscheinlich dann vorhanden, wenn man das Thermometer in eine moglichst blanke, also wenig emittierende Hulle (etwa Aluminium) einschließt und das Schutzrohr R auf der Außenseite moglichst gut, auf der Innenseite moglichst wenig reflektierend macht. Über die verschiedenen Arten der Schutzhüllen finden sich bei Waidner und Burgess[4]) sowie bei Meissner[8]) Zusammenstellungen.

Der Schwefelsiedepunkt ist, wie Beobachtungen mit dem Platinwiderstandsthermometer ergeben haben, selbst bei verschiedener Versuchsanordnung, auf zwei bis drei hundertstel Grad zu reproduzieren [vgl. Henning[4]) und Meissner[2])] Dies ist die relative Genauigkeit dieses Fixpunktes, seine absolute ist diejenige des Gasthermometers bei 445°, d. h. etwa 0,1°. In der Literatur findet man die Ansicht vertreten, daß dem direkt mit dem Gasthermometer beobachteten Schwefelsiedepunkt ein höherer Grad von Zuverlassigkeit zuzuschreiben sei als einer indirekten Messung, bei der mit dem Gasthermometer zunächst ein Platinthermometer im Flussigkeitsbade verglichen wird und mit diesem dann die Bestimmung des Schwefelpunktes vorgenommen wird. Diese Ansicht ist indessen irrig, denn erstens besitzt das Platinthermometer bei dieser Temperatur noch eine Genauigkeit von 0,01°, so daß mit seiner Hilfe die Temperatur des Gasthermometers bei weitem genau genug ubertragen werden kann und zweitens ist es leichter, den verhaltnismaßig kleinen vom Platinthermometer eingenommenen Raum durch den Schwefeldampf gleichmäßig zu temperieren, als den viel größeren Raum, den ein Gasthermometer beansprucht.

Die umfangreichsten Messungen über die Siedetemperatur des Schwefels sind von Holborn und Henning[6]) angestellt worden. Sie verglichen im Salpeterbade Gas- und Widerstandsthermometer miteinander und beobachteten den Fixpunkt allein mit dem letzteren. Nach Eichung des Platinthermometers mit einem Helium- und einem Wasserstoffthermometer konstanten Volumens vom Anfangsdruck 620 mm Hg, deren Angaben von der thermodynamischen Skala prak-

tisch nicht verschieden sind, ergab sich der normale Siedepunkt zu $444{,}5_1{}^0$. Die Eichung mit einem Stickstoffthermometer von nahe dem gleichen Anfangsdruck lieferte einen um 0,08° niedrigeren Wert, wurde also, wenn man nach den Berechnungen D. Berthelots (Tabelle III des Anhanges) gleichzeitig die Reduktion auf die thermodynamische Skala anbringt, auf 444,59 zu korrigieren sein. Es kamen zwei verschiedene Gasthermometergefäße zur Anwendung, eins aus Jenaer Glas 59^{III} von 315 ccm Inhalt (schädlicher Raum 0,82 ccm), das andere aus Quarzglas von 259 ccm Inhalt (schädlicher Raum 0,83 ccm).

Day und Sosman[3]) haben ein Stickstoffthermometer konstanten Volumens (Gefäß: Platin mit 20 Proz. Rhodium, von 206 ccm Inhalt, schädlicher Raum 0,3 ccm, Anfangsdruck 502 mm) direkt in den Schwefeldampf eingeführt und damit die Temperatur 444,45 beobachtet. In der thermodynamischen Skala würde dem 444,58 entsprechen. Dickinson und Mueller[2]) haben mit dem Dayschen Gasthermometer Platinwiderstandsthermometer verglichen und dann mit diesen den Schwefelsiedepunkt bestimmt. Trotz der gleichen Grundlagen finden sie diesen Fixpunkt um 0,17° niedriger als Day und Sosman. Dieser Unterschied ist noch nicht aufgeklärt, kann aber wahrscheinlich auf einen unzweckmäßigen Strahlungsschutz der Widerstandsthermometer zurückgeführt werden.

Chappuis[6]) hat den Schwefelsiedepunkt direkt mit einem Stickstoffthermometer konstanten Druckes ($p_0 = 560$ mm) bestimmt. Er verwendete ein Gefäß aus Quarzglas von 248 ccm, der schädliche Raum betrug 0,52 ccm. Als Resultat dreier Beobachtungsreihen verschiedener Füllung ergab sich direkt 444,49 oder, auf die thermodynamische Skala reduziert, 444,59°.

Von neueren Untersuchungen über diesen Fixpunkt ist ferner noch diejenige von Eumorfopoulos[1]) zu nennen, der nach Callendars Angaben mit einem Luftthermometer konstanten Druckes (760 mm) beobachtete, mit dem er direkt die Temperatur des gesättigten Schwefeldampfes maß Sein Gefäß bestand aus Jenaer Glas 16^{III}, dessen Ausdehnung zwischen 0 und 181° relativ zu derjenigen des Quecksilbers bestimmt wurde. Für die Ausdehnung des letzteren legte er die Bestimmungen Regnaults in der Berechnung von Broch[1]) zugrunde und wurde zu der Zahl 443,58 für den Siedepunkt des Schwefels geführt. Später haben Callendar und Moss[1, 2]) die Ausdehnung des Quecksilbers neu bestimmt und unter Verwendung dieser Resultate die thermische Ausdehnung des von Eumorfopoulos benutzten Glases von neuem berechnet, wodurch sich die Siedetemperatur des Schwefels um fast einen Grad, nämlich

auf 444,55° erhohte. Die Reduktion dieser Zahl auf die thermodynamische Skala liefert 444,96°. Die wenig befriedigende Übereinstimmung dieses Resultates mit den vorher angeführten wird man in erster Linie darauf zurückführen müssen, daß Eumorfopoulos im Gegensatz zu den anderen Beobachtern wenig genau uber die Ausdehnung seines Gefäßmaterials unterrichtet ist, die er nur bis 181° gemessen, daruber hinaus aber extrapoliert hat.

Einige altere, sehr häufig noch zitierte gasthermometrische Beobachtungen des Schwefelsiedepunktes gehoren bereits der Geschichte an. Es sind dies die Arbeiten von H. L. Callendar und E. H. Griffiths [1]) (Luft, konstanter Druck von 760 mm, Glasgefaß) und P. Chappuis und J. A. Harker [1]) (Stickstoff, konstantes Volumen, Anfangsdruck 530 mm, Gefaß aus Berliner Porzellan). Sie führen fur den Schwefelsiedepunkt direkt zu den Zahlen 444,53 und 444,7, die, auf die thermodynamische Skala reduziert, auf 444,94 und 444,8 erhöht werden müssen. Der Mangel dieser Bestimmungen liegt hauptsachlich in der nicht ausreichenden Kenntnis der Ausdehnung des Gefaßmaterials. Callendar und Griffiths beobachteten die Ausdehnung des Glases an einem Rohr, dessen Enden aus einem zylindrischen Ofen herausragten und dessen Temperatur durch den elektrischen Widerstand eines, mit dem Glasrohr gleich langen, Platindrahtes bestimmt wurde. Diese an sich recht ungenaue Messung wurde außerdem nur bis 400° durchgeführt und daruber hinaus extrapoliert. Chappuis und Harker maßen die Ausdehnung des Porzellans zunächst nur zwischen 0 und 100°, legten aber endgültig die Resultate zugrunde, die Holborn und Day [3]) fur die Ausdehnung des Berliner Porzellans gefunden haben. Die Ausdehnung des Porzellans verläuft indessen unregelmäßig und ist außerdem von Stuck zu Stück verschieden, so daß die Verwendung dieses Materials fur genaue Messung nicht in Betracht kommen kann.

In Tabelle 21, die eine zeitlich geordnete Zusammenstellung der angeführten Messungen uber den Siedepunkt des Schwefels enthält, folgt den Angaben über das Gasthermometer (Gasfüllung, ob bei konstantem Volumen v oder bei konstantem Druck p beobachtet ist, Druck p_0 des Gases bei 0°) zunächst die direkt beobachtete, dann die nach Tabelle III des Anhanges auf die thermodynamische Skala reduzierte Temperatur.

Der Schwefelsiedepunkt liegt wahrscheinlich zwischen 444,5 und 444,6°. Bis genauere Messungen vorliegen, empfiehlt es sich, die Zahl 444,5 für den normalen Siedepunkt des Schwefels in der thermodynamischen Skala anzunehmen.

Tabelle 21. Siedepunkt des Schwefels.

Autoren	Gasthermometer			t_N	t_N
	Gas	konst	p_0	beob	korr
Callendar u Griffiths 1891 . .	Luft	p	760	444,53	444,94
Chappuis u. Harker 1900 . .	N_2	v	530	444,7	444,8
Eumorfopoulos 1908 . . .	Luft	p	760	444,55	444,96
Holborn u. Henning 1911 .	He, H_2	v	620	444,51	444,51
" " . .	N_2	v	620	444,43	444,59
Day u. Sosman 1912	N_2	v	502	444,45	444,58
Dickinson u. Müller 1912 . . .	—	—	—	—	(444,41)
Chappuis 1914	N_2	v	560	444,49	444,63

Die Abhängigkeit des Siedepunktes t vom Druck p ist von Holborn und Henning[5, 6]) zwischen $p = 650$ und 860 mm Hg und von Harker und Sexton[1]) bestimmt worden. Diese Beobachter kommen zu nahe übereinstimmenden Resultaten und geben die Formeln

$$t = t_{760} + 0{,}0910\,(p - 760) - 0{,}000\,043\,(p - 760)^2$$

und

$$t = t_{760} + 0{,}0904\,(p - 760) - 0{,}000\,052\,(p - 760)^2.$$

Hieraus und aus dem normalen Siedepunkt des Schwefels findet man die Konstante A der Gleichung (118) zu 0,221.

Die Verdampfungswärme des Schwefels beträgt nach Person 362 Kal. Aus der Chapeyron-Clausiusschen Gleichung findet man mit dieser Zahl und der Änderung des Sättigungsdruckes mit der Temperatur die Dichte des gesättigten Schwefeldampfes von 1 Atm. Druck zu 0,000 70. Einer Dampfsäule von 50 cm Höhe würde erst ein Druck von 0,03 mm Hg entsprechen. Eine Korrektion des Siedepunktes wegen der Höhe der Dampfsäule kommt also im allgemeinen nicht in Frage.

§ 84. Siedepunkte von Naphtalin und Benzophenon.

Die Siedepunkte von Naphtalin und Benzophenon können mit ganz der gleichen Anordnung wie beim Schwefelsiedepunkt bestimmt werden. Diese Fixpunkte sind infolge der Reinheit der von Kahlbaum käuflichen Materialien sehr gut definiert. Besonders gilt dies vom Naphtalin, das beim Schmelzen vollständig klar bleibt und eine völlig unveränderliche Siedetemperatur behält, selbst wenn man es einen Monat und länger ununterbrochen sieden läßt [Crafts[2])]. Benzophenon nimmt nach dem Schmelzen leicht eine bräunliche Färbung an. Waidner und Burgess fanden, daß das von Merck

bezogene Benzophenon etwa 0,2° höher siedet als das reinste Kahlbaumsche Präparat.

Naphtalin kann man reinigen, indem man es aus absolutem Alkohol kristallisiert und dann destilliert. — Travers und Gwyer[1]) lösten das Benzophenon in Alkohol, der heißen Lösung fügten sie Wasser hinzu bis eine wolkige Trübung eintrat. Die Lösung wurde durch Zugabe von Äther wieder klar gemacht und dann auskristallisiert, schließlich die getrockneten Kristalle destilliert.

Naphtalin schmilzt bei 80°, Benzophenon bei 47°.

Beide Siedepunkte wurden von J. M. Crafts[1]) im Jahre 1883 zwischen 720 und 760 mm mit Quecksilberthermometern beobachtet, die auf die Angaben eines Wasserstoffthermometers korrigiert wurden Er tauchte die Thermometer nicht direkt in den Dampf ein, sondern umgab sie mit geschlossenen Schutzhülsen aus Kupfer. Seine Resultate lassen sich durch Formel (118) darstellen, wenn man für

Naphtalin . . . . $t_N = 218{,}057$; $A = 0{,}20751$

und für

Benzophenon. . . . $t_N = 306{,}080$, $A = 0{,}19171$

setzt.

Neuerdings hat Crafts[2]) den Siedepunkt des Naphtalins direkt mit einem Stickstoffthermometer konstanten Volumens (199 ccm) vom Anfangsdruck $p_0 = 757$ mm Hg gemessen. Das Gefaß bestand aus Jenaer Glas 16$^{\text{III}}$, das schädliche Volumen betrug 0,9 ccm. Für den normalen Siedepunkt ergab das Mittel aus 52 Beobachtungen $t_N = 218{,}06$. Die Messungen wurden auf Drucke von 231 bis 2149 mm ausgedehnt. Für das Gebiet in der Nahe von 1 Atm. berechnet sich A zu 0,208.

Direkt mit dem Wasserstoffthermometer beobachteten Jaquerod und Wassmer[1]). Diese Bestimmung (konstantes Volumen 66 ccm, $p_0 = 500$ mm) lieferte zweifellos (um etwa 0,4°) zu tiefe Werte, da das Gasthermometergefäß ohne jeden Strahlungsschutz direkt in die Dämpfe eingeführt wurde. Es ergab sich für Naphtalin der normale Siedepunkt zu 217,7 und zwischen $p = 400$ und 800 mm, der Koeffizient A zu 0,2058. Fur Benzophenon lauten die entsprechenden Zahlen 305,4 und 0,1919.

Day und Sosman[3]) bedienten sich zur Bestimmung des normalen Siedepunktes von Benzophenon geeichter Thermoelemente (Platin gegen Platin-Rhodium und Kupfer gegen Konstantan), die sie im Flüssigkeitsbade an ein Stickstoffthermometer konstanten Volumens mit einem Anfangsdruck von 500 mm anschlossen. Sie fanden direkt

die Zahl 305,87, die nach Reduktion auf die thermodynamische Skala auf 305,93° zu erhohen ist.

Mit dem Platinwiderstandsthermometer wurden beide Siedepunkte bei Atmospharendruck gemessen von Callendar und Griffiths[1]), Callendar[4]), Travers und Gwyer[1]), Holborn und Henning[5,6]) und Waidner und Burgess[6]). Fur die Eichung des Thermometers (§ 28) wurde der Schwefelsiedepunkt in den zuerst genannten drei Untersuchungen zu 444,53, von Holborn und Henning zu 444,51 und von Waidner und Burgess zu 444,70 angesetzt.

Die von den verschiedenen Autoren direkt beobachteten normalen Siedepunkte, sowie die auf die thermodynamische Skala bzw. den Schwefelpunkt 444,50 korrigierten Siedetemperaturen sind in Tabelle 22 zusammengestellt

Tabelle 22. Siedepunkte von Naphtalin und Benzophenon.

	Naphtalin		Benzophenon	
	beob	korr	beob	korr
a) Gasthermometer:				
Crafts 1883	218,06	218,06	306,08	306,08
Jaquerod u. Wassmer 1904	217,68	217,68	305,44	305,44
Day u Sosman 1912 . . .	—	—	305,87	305,94
Crafts 1913	218,06	218,11	—	—
b) Platinthermometer				
Callendar u. Griffiths 1891, 1899	218,0	218,0	305,8	305,8
Travers u. Gwyer 1905 . .	218,04	218,04	305,80	305,79
Holborn u Henning 1908, 1911 .	217,96	217,96	305,89	305,89
Waidner u. Burgess 1910 . .	217,98	217,95	306,02	305,94

Im ganzen genommen ist als der wahrscheinlichste Wert für den normalen Siedepunkt des Naphtalins $t = 217{,}9_5$ und für den normalen Siedepunkt des Benzophenons $t = 305{,}9$ anzunehmen.

Zur Erzeugung konstanter Temperaturen verwendet man gelegentlich die Siedepunkte (unter normalem und reduziertem Druck) einer Reihe anderer organischer Stoffe. Besonders empfohlen werden gelegentlich Paraxylen und Diphenylamin mit den normalen Siedepunkten $t_N = 140$ und 302°. Die meisten sind aber nicht genugend gut definiert oder eignen sich aus anderen Gründen nicht zu thermometrischen Fixpunkten. Die wichtigsten Daten uber den Sättigungsdruck einer Anzahl von Stoffen die oberhalb 0° sieden sind gemeinsam mit den fur tiefe Temperatur in Frage kommenden in Tabelle X des Anhanges zusammengestellt

§ 85. Siedepunkte unterhalb 0°.

Unterhalb 0° kommen als Fixpunkte die Siedepunkte von Kohlensaure, Sauerstoff, Argon und Wasserstoff in Betracht, die man in neuerer Zeit stets nach der statischen Methode beobachtet.

Kohlensäure. Kohlensaure ist leicht rein darzustellen. Entnimmt man sie als Schnee aus den kauflichen Bomben und laßt sie mehrfach in einem abgeschlossenen Raum verdampfen und dann durch flussige Luft im Vakuum wieder kondensieren, wahrend man die nicht kondensierten Teile abpumpt, so erhält man ein vollig reines Gas. Auch kann man sehr reine Kohlensaure erzeugen, wenn man ein mit doppeltkohlensaurem Natron gefülltes und gasfrei gepumptes Glasrohr erhitzt. Die entstehende Kohlensäure ist sehr feucht und muß gut uber Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Henning[7]) hat den Sättigungsdruck der Kohlensaure in einem Petrolätherbade gemessen. Die Temperatur wurde mit mehreren Platinthermometern bestimmt, die zuvor an ein Wasserstoffthermometer konstanten Volumens ($p_0 = 780$ mm) angeschlossen waren. Die Resultate lassen sich innerhalb der Druckgrenzen 610 und 760 mm durch die Formel (118) darstellen, wenn man $t_N = -78{,}526$ und $A = 0{,}14428$ setzt.

Ältere einwandfreie Messungen über den Siedepunkt der Kohlensaure fehlen ganzlich. Fast stets ist die Temperatur eines breiigen Gemisches von Kohlensaure mit Alkohol, Äther, Aceton oder anderen Flüssigkeiten beobachtet worden. Es ist sehr schwierig, ein solches Gemisch, das nur bei ziemlicher Zähigkeit auf konstanter Temperatur bleibt, so durchzurühren, daß die Temperatur in seinem Inneren genügend gleichförmig ist und die Messung einige Sicherheit erlangt

Holborn[1]) fand mit einem Wasserstoffthermometer die Temperatur eines Kohlensäure-Alkoholgemisches bei dem Druck einer Atmosphäre zu $-78{,}34^0$. In trockenem Kohlensaureschnee ergab sich eine um $0{,}10^0$ tiefere Temperatur, also $-78{,}44^0$.

Gelegentlich sind in derartigen Gemischen erheblich tiefere Temperaturen beobachtet worden. Dies ist stets dann der Fall, wenn die Oberfläche nicht vor Luftströmungen geschützt ist und die Verdampfung der Kohlensäure sehr begünstigt wird — Theoretisch ist zu schließen, daß die Temperatur der Kohlensäuregemische tiefer liegt, als diejenige der reinen Kohlensäure und daß die Temperatur außerdem verschieden ist je nach der Flüssigkeit. Diese Unterschiede, welche daher rühren, daß der Dampfdruck der Kohlensaure um den Partialdruck der Flüssigkeit kleiner ist als der Druck der Atmo-

sphäre, sind indessen praktisch unmerklich, da die Partialdrucke der Flüssigkeiten bei der tiefen Temperatur sehr gering sind.

Sauerstoff. Sauerstoff ist ebenfalls sehr leicht rein darstellbar, nämlich durch Erhitzen von Kaliumpermanganat, das man in einem luftfrei gepumpten Hartglasrohr mit einem Bunsenbrenner erwärmt. Man trocknet das Gas über Phosphorsäureanhydrit. Über Ätzkali braucht man es kaum noch zu leiten, da ein Gehalt an Kohlensäure bei dieser Art der Herstellung nicht zu erwarten ist. Will man besondere Vorsichtsmaßregeln anwenden, so kann man das Sauerstoffgas in flüssiger Luft kondensieren und das nun zuerst wieder verdampfende Sauerstoffgas zur Messung verwenden.

Als Bad eignet sich käuflicher flüssiger Sauerstoff, den man zur Erzeugung tieferer Temperatur mit flüssiger Luft mischen kann. Auch in flüssigem Sauerstoff gelingt die Kondensation des gasförmigen Sauerstoffs leicht, wenn letzterer unter geringem Überdruck steht.

Seit dem Jahre 1900 sind sechs Beobachtungsreihen über den Siedepunkt des Sauerstoffs ausgeführt worden, bei denen die Temperaturskala gut definiert ist. Die Resultate sind in Tabelle 23 zusammengestellt, die sich in den Bezeichnungen an Tabelle 21 anschließt. Hinzugefügt ist nur noch eine Angabe über den Druckbereich, in dem der Sattigungsdruck gemessen wurde, ferner der für diesen Bereich berechnete Koeffizient A der Formel (118).

Tabelle 23. Siedepunkt von Sauerstoff.

Autor	Gasthermometer			Druckbereich mm	A	t_N beob.	t_N korr.
	Gas	konst	p_0				
Baly 1900	H_2	p	760	188 u 760	0,255 38	− 182,0	− 181,9
Dewar 1901	H_2	v	etwa 230	760	—	− 182,5	− 182,5
Holborn 1901	H_2	v	1000	760	—	− 182,7	− 182,7
Travers u a 1903	He	v	1000	250—760	0,240 93	− 182,80	− 182,80
	H_2	v	1000			− 182,90	− 182,86
Onnes u. a. 1908	H_2	v	1000	270—760	0,243 28	− 183,08$_7$	− 182,99$_5$
Henning 1913	H_2	v	780	630—760	0,245 60	− 183,00$_7$	− 182,97$_4$

Nach der statischen Methode haben gemessen: Travers, Senter und Jaquerod[1]) und zwar direkt mit Gasthermometern verschiedener Größe bis zu 94 ccm Inhalt; ferner Kamerlingh Onnes und Braak[3]) und Henning[7]). Diese Autoren bedienten sich geeichter Platinthermometer.

Nach der dynamischen Methode beobachteten Baly[1]), Dewar[1]) und Holborn[1]). Alle diese Beobachter fuhrten das Thermometer direkt in die siedende Flussigkeit ein und maßen infolge der Siedeverzuge zu hohe Temperaturen. Mit Ausnahme einiger Beobachtungsreihen von Bestelmeyer[1]) und eines Versuches von Holborn ist bisher die Siedetemperatur nie in dem gesättigten Dampf selbst gemessen worden, etwa in der Art, wie es gewöhnlich bei dem Siedepunkt des Wassers geschieht. Es ist nicht leicht, dies einwandfrei auszuführen. Eine Überhitzung des Dampfes ist nämlich kaum zu vermeiden, da er im allgemeinen nur mit Flächen hoherer Temperatur in Berührung kommt und also keine Moglichkeit hat, sich zu kondensieren. Bestelmeyer hat diese Schwierigkeiten überwunden, doch kommen seine Messungen als Normalbestimmung nicht in Betracht, da die zugrunde gelegte Temperaturskala nicht genugend sicher ist

Baly beobachtete den normalen Siedepunkt des Sauerstoffs nach der dynamischen Methode und außerdem noch einen zweiten Sättigungspunkt bei 138,4 mm und der Temperatur des normal siedenden Stickstoffs nach der statischen Methode. Aus diesen beiden etwas ungleichen Werten ist das zugehörige A berechnet. Baly selbst bediente sich zum Zweck der Interpolation zwischen den beiden beobachteten Punkten einer von Ramsay und Young[1]) angegebenen Regel, welche folgendermaßen lautet: Sind p, T sowie p', T' zusammengehörige Wertepaare von Sättigungsdruck und absoluter Temperatur zweier Flüssigkeiten, so läßt sich der Quotient $\frac{T'}{T}$ solcher Temperaturen, für die $p' = p$ ist, als lineare Funktion von T' darstellen Als Vergleichsflüssigkeit wählte er Wasser. Die Regel von Ramsay und Young ist verträglich mit der hier mehrfach benutzten Dampfdruckformel (118). Aus dieser folgt:

$$\frac{T'}{T} = \frac{T'_N}{T_N} \cdot \frac{A}{A'} + \frac{T'}{T_N}\left(1 - \frac{A}{A'}\right).$$

Auch die Zusammensetzung der flussigen Luft und ihres Dampfes in Abhängigkeit von der Siedetemperatur wurde von Baly untersucht. Aus diesen Beobachtungen ist ersichtlich, daß die Siedetemperatur des Sauerstoffs um 0,1° sinkt, wenn sich in der Flussigkeit 0,4 Proz. oder im Dampf 1,1 Proz. Stickstoff befinden.

Als wahrscheinlichster Wert für den Siedepunkt des Sauerstoffs in der thermodynamischen Skala ist $t_N = -182{,}98^0$ zu betrachten.

Über den Erstarrungspunkt des Sauerstoffs finden sich verschiedene Angaben. Nach Estreicher[1]) liegt er bei -227^0, wahrend

Dewar[4]) die Erstarrungstemperatur bei — 219° und Kamerlingh Onnes und Crommelin[3]) bei — 218,4° und 1 mm Dampfdruck fanden. Eine Aufklärung für diese Unterschiede scheint eine bei Dewar ausgeführte Untersuchung von W. Wahl[1]) zu bringen, in der durch kristalloptische Beobachtungen festgestellt wurde, daß der feste Sauerstoff dimorph ist und daß man verschiedene Kristallformen (die natürlich einen verschiedenen Schmelzpunkt besitzen) erhält, je nachdem man den flüssigen Sauerstoff schnell oder langsam zum Erstarren bringt.

Argon. Der Sättigungsdruck von Argon (Herstellung siehe § 9) ist nach der statischen Methode für 1 Atm. und darunter von Ramsay und Travers[3]) sowie von Crommelin[1]) gemessen worden.

Stellt man diese Beobachtungen durch die Dampfdruckformel (118) dar, so ergibt sich nach Ramsay und Travers für Drucke von

$$p = 400 \text{ bis } 800\,\text{mm}\ t_N = -185{,}76;\ A = 0{,}2545,$$

nach Crommelin für Drucke von

$$p = 670 \text{ bis } 900\,\text{mm}\ t_N = -185{,}84;\ A = 0{,}2500.$$

Beide Autoren bedienten sich für die Temperaturmessung geeichter Platinthermometer. Crommelin hat die Reduktion auf die thermodynamische Skala bereits angebracht. Ramsay und Travers beziehen sich auf ein Wasserstoffthermometer vom konstanten Druck einer Atmosphäre. Die von ihnen angegebene Temperatur wäre demnach noch um 0,03° zu erhöhen.

Crommelin fand den Tripelpunkt des Argon bei $t = -189{,}30°$ und $p = 516$ mm. Argon ist nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich flüssig.

Stickstoff. Stickstoff kann (vgl. § 9) leicht sehr rein dargestellt werden, und es steht zu erwarten, daß sein Siedepunkt einen zuverlässigen Fixpunkt liefert. Bisher kennt man dessen Temperatur aber noch nicht genau genug. Man kann das Gas in flüssiger Luft kondensieren, die man unter reduziertem Druck sieden läßt oder durch die man Wasserstoff perlt.

Neben älteren Messungen von Wroblewski (1885) und Olszewski (1884 und 1885), die beträchtlich zu hohe Temperaturen für den Siedepunkt des Stickstoffs ergaben, liegen Beobachtungen von Baly[1]) sowie von Fischer und Alt[1]) vor.

Baly bestimmte in ähnlicher Weise, wie oben für Sauerstoff angegeben, den Sättigungsdruck des Stickstoffs außer bei seinem normalen Siedepunkt noch bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs. Zwischen den Druckgrenzen $p = 760$ mm und $p = 2805$ mm be-

rechnet man die Konstanten für die Formel (118) des Sättigungsdruckes zu $t_N = -195{,}46$ und $A = 0{,}2602$. Nach Korrektion auf die thermodynamische Skala folgt hieraus der normale Siedepunkt zu $-195{,}27$.

Fischer und Alt führten ein kleines Wasserstoffthermometer konstanten Volumens von 14 ccm Inhalt und 960 mm Anfangsdruck in die siedende Flüssigkeit ein, die unter einem Rezipienten bei variablem Druck zum Sieden gebracht werden konnte. Diese Versuche, soweit sie zwischen 760 und 100 mm Druck liegen, lassen sich darstellen, wenn man $t_N = -195{,}67$ und $A = 0{,}2429$ setzt. Die Reduktion auf die thermodynamische Skala liefert $t_N = -195{,}64^0$

Nach Fischer und Alt erstarrt Stickstoff bei $-210{,}52^0$ unter einem Druck von 86 mm. Claude[3]) weist darauf hin, daß man flüssigen Stickstoff leicht erstarren lassen und als Bad konstanter Temperatur verwenden kann, wenn man durch die Flüssigkeit einen kräftigen Wasserstoffstrom (50 bis 60 Liter pro Minute) hindurchtreibt.

Wasserstoff. Über den Sättigungsdruck des Wasserstoffs liegen nur zwei größere Versuchsreihen vor, die beide nach der statischen Methode durchgeführt sind.

Travers und Jaquerod[2]) beobachteten, ebenso wie es Travers, Senter und Jaquerod beim Sauerstoff (s. o.) taten, sowohl mit einem Helium als auch mit einem Wasserstoffthermometer.

Kamerlingh Onnes und Keesom[1]) maßen die Temperatur durch Platinthermometer, deren Angaben sie nach Eichung mit verschiedenen Gasthermometern (He und H_2) auf die thermodynamische Skala bezogen.

Außerdem beobachtete Dewar[1]) mit einem Wasserstoffthermometer konstanten Volumens den normalen Siedepunkt des Wasserstoffs. Seine einzelnen Messungen stimmen wenig gut überein.

Die verschiedenen Beobachtungen über den Siedepunkt des Wasserstoffs sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Tabelle 23.

Tabelle 24. Siedepunkt von Wasserstoff.

Autoren	Gasthermometer			Druckbereich mm	A	t_N beob.	t_N korr
	Gas	konst.	p_0				
Dewar 1901	H_2	v	350	760	—	−252,5	−252,4
Travers u. Jaquerod 1903	He	v	1000	100–770	0,3933	−252,59	−252,58
	H_2	v	1000			−252,78	−252,56
Onnes u. Keesom 1913 . .	—	—	—	86–790	0,3930	—	−252,76

Die Erstarrung des Wasserstoffs tritt nach Dewar[3]) bei — 257,4°, nach Onnes und Keesom[1]) bei — 257,14° und einem Sättigungsdruck von 51 mm ein. Die Verdampfungswärme des Wasserstoffs beträgt nach Keesom[1]) bei normalem Druck 108 Kal. Da die Dichte der Flüssigkeit 0,08 beträgt, so sind für die Verdampfung der Volumeneinheit Wasserstoff nur 8,5 Kal. erforderlich; das ist etwa der vierte Teil der entsprechenden Größe beim Sauerstoff.

Helium. Der Sättigungsdruck des Heliums ist bisher allein von Kamerlingh Onnes[10, 12]) gemessen worden. Seine Beobachtungen lassen sich, soweit sie sich auf Drucke zwischen 200 und 1700 mm beziehen, durch die Dampfdruckformel (118) darstellen, wenn man $t_N = -268{,}82$ und $A = 0{,}5402$ setzt. Bei der tiefsten von Onnes erreichten Temperatur, nämlich $T = 1{,}48°$, betrug der Dampfdruck 3 mm; das Helium befand sich noch im flüssigen Zustand.

Diese Temperaturen maß Onnes mit einem Heliumthermometer konstanten Volumens, das einen Anfangsdruck von 145 mm besaß. Bei der tiefsten Temperatur betrug der Gasdruck des Heliums im Thermometer etwa 1 mm, war also genügend weit vom Sättigungszustand entfernt, um noch einigermaßen richtige Temperaturangaben zu liefern. Das Gefäß des Thermometers bestand aus Neusilber und hatte ein Volumen von etwa 1 ccm.

Weitere Siedepunkte. Außer den erwähnten Stoffen, deren Siedepunkte als Fixpunkte gute Dienste leisten, sind in Tabelle X des Anhanges noch eine Anzahl anderer aufgeführt, die im siedenden Zustand für Bäder konstanter tiefer Temperatur geeignet sind. Durch Flüssigkeiten, welche unter normalem oder reduziertem Druck sieden, kann man alle Temperaturen unterhalb 0° bis — 217° herstellen.

Der einzige Körper, welcher in einem großen Bereich des Intervalles zwischen dieser Temperatur und derjenigen des flüssigen Wasserstoffs im flüssigen Zustande bleibt, ist das Neon. Es ist ein sehr seltenes Gas und in der Luft nur im Verhältnis 1 : 1200 dem Gewicht nach vorhanden, doch ist es in ausreichender Menge bei der fabrikmäßigen Herstellung der flüssigen Luft zu gewinnen, wenn man den gasförmig bleibenden Rest auffängt. Onnes[9]) ist bereits in den Besitz einer großen Quantität des kostbaren Gases gelangt. Er stellte fest, daß Neon bei schmelzendem Sauerstoff (— 218,4°) und einem Druck von 60 Atm. noch nicht verflüssigt werden kann. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ist Neon bereits fest (vgl. Travers und Jaquerod[2]).

Anhang.

Tabelle I.

Restvolumen*) von Quecksilbermenisken in Kubikmillimetern.

Höhe des Meniskus in mm	Durchmesser des Rohres in Millimetern										
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1,6	89	98	108	118	127	136	147	156	164	173	183
1,7	93	102	113	123	133	142	153	163	171	180	190
1,8	96	107	118	128	138	148	158	168	177	188	198
1,9	98	109	121	131	142	154	164	174	183	194	206
2,0	102	113	124	135	147	158	168	180	189	200	211
2,1	104	115	127	139	150	161	173	184	194	207	215
2,2	106	118	129	141	154	165	176	188	199	210	221
2,3	107	119	131	143	155	167	179	191	202	214	223
2,4	107	121	133	145	157	169	181	192	204	216	227
2,5	109	122	134	145	158	171	183	194	205	218	228
2,6	109	121	135	146	159	172	184	195	206	218	228

*) Das Restvolumen eines Meniskus der Höhe h und des Durchmessers r ist $r^2 \pi h - v$; wenn v das Volumen des Meniskus ist Die Zahlen sind abgeleitet aus den Beobachtungen von Scheel und Heuse[4]) über die Größe des Volumens v.

Tabelle II. Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und t^0.

	Linearer Ausdehnungskoeffizient	Temperaturbereich	Autoren
Platin	$(8{,}868 + 0{,}001\,324\,t) \cdot 10^{-6}$	20 bis 1000°	Holborn und Day[5])
	$(8{,}911 + 0{,}004\,91\,t) \cdot 10^{-6}$	− 183 bis 20	Scheel und Heuse[1])
90 Pt 10 Ir	$(8{,}841 + 0{,}001\,306\,t) \cdot 10^{-6}$	20 bis 1000	Day und Clement[1])
80 Pt 20 Ir	$(8{,}198 + 0{,}001\,418\,t) \cdot 10^{-6}$	20 bis 1600	Holborn, Day[5]), Holborn und Valentiner[1])
80 Pt 20 Rh	$(8{,}79 + 0{,}001\,61\,t) \cdot 10^{-6}$	20 bis 1400	Day und Sosman[1])
Iridium	$(6{,}697 + 0{,}001\,158\,t) \cdot 10^{-6}$	1100 bis 1750	Holborn und Valentiner[1])
	$(6{,}358 + 0{,}003\,21\,t) \cdot 10^{-6}$	0 bis 100	Benoît[2])
Porzellan	$(3{,}11 + 0{,}001\,06\,t) \cdot 10^{-6}$	20 bis 625	Holborn und Grüneisen[1])
Jenaer Glas 59^{III} (langsam gekühlt)	$(5{,}83 + 0{,}000\,88\,t) \cdot 10^{-6}$	20 bis 500	„ „ „
Jenaer Glas 59^{III} (schnell gekühlt)	$(5{,}68 + 0{,}002\,45\,t) \cdot 10^{-6}$	0 bis 100	Thiesen, Scheel, Sell[1])
Glas 16^{III}	$(7{,}72 + 0{,}003\,50\,t) \cdot 10^{-6}$	0 bis 100	„ „ „
verre dur	$(7{,}42 + 0{,}003\,55\,t) \cdot 10^{-6}$	0 bis 100	„ „ „
	$(7{,}27 + 0{,}005\,2\,t) \cdot 10^{-6}$	0 bis 100	Chappuis[5])
Quarzglas*)	$0{,}54 \cdot 10^{-6}$	0 bis 1000	Holborn und Henning[2])
	$(0{,}362 + 0{,}001\,813\,t - 0{,}340 \cdot 10^{-5}\,t^2) \cdot 10^{-6}$	−253 bis +100	Scheel[5]), Scheel und Heuse[7])
	Kubischer Ausdehnungskoeffizient		
Quecksilber	$(181{,}69 - 0{,}002\,95\,t + 0{,}1146 \cdot 10^{-8}\,t^2) \cdot 10^{-6}$	0 bis 100	Chappuis[5])
	$(180{,}55 + 0{,}012\,44\,t + 0{,}2539 \cdot 10^{-4}\,t^2) \cdot 10^{-6}$	0 bis 300	Callendar und Moss[2])

Lineare Ausdehnung von 1 m langen Stäben zwischen −191 und 16° nach Scheel[6]), Henning[1]).

Pt	90 Pt 10 Ir	80 Pt 20 Ir	Glas 16^{III}	Glas 59^{III}	Berliner Porzellan	Quarzglas
1660 μ	1616 μ	1564 μ	1246 μ	900 μ	374 μ	−15 bis −42 μ.

*) Über die Ausdehnung von Quarzglas s. auch die Zusammenstellung von Scheel[7])

Tabelle III. Reduktion der gasthermometrischen Angaben auf die thermodynamische Skala. (Berechnet nach der Methode von D Berthelot.)

t thermodynamische Temperatur, t_v Temperatur eines Gasthermometers konstanten Volumens, Anfangsdruck $p_0 = 1$ Atm; t_p Temperatur eines Gasthermometers konstanten Druckes $p = 1$ Atm.; p_c kritischer Druck in Atm, T_c absolute kritische Temperatur.

t	$(t - t_v)\frac{p_c \cdot 10^5}{p_0 T_c^3}$	$(t - t_p)\frac{p_c \cdot 10^5}{p_0 T_c^3}$	He		Ar		H_2		N_2	
			$t - t_v$	$t - t_p$	$t - t_v$	$t - t_p$	$t - t_v$	$t - t_p$	$t - t_v$	$t - t_p$
— 270	+ 50,5	+ 4690	+ 0,03	+ 2,95	—	—	—	—	—	—
— 250	5,77	+ 78,5	0,004	0,05	—	—	+ 0,16	—	—	—
— 230	2,68	21,6	0,002	0,014	—	—	0,074	+ 0,60	—	—
— 200	1 25	6,82	0,001	0,004	+ 0,90	+ 4,9	0,034	0,19	+ 0,75	+ 4,1
— 180	0,822	3,84	0,001	0,002	0,59	2,75	0,023	0,11	0,50	2,3
— 150	0,463	1,83	0,000	0,001	0,33	1,31	0,013	0,051	0,28	1,1
— 100	0,176	0,581	0,000	0,000	0,13	0,42	0,005	0,016	0,11	0,35
— 50	+ 0,051	+ 0,151	+ 0,000	+ 0,000	+ 0,04	+ 0,11	+ 0,001	+ 0,004	+ 0,031	+ 0,091
+ 50	— 0,012	— 0,030	— 0,000	— 0,000	— 0,009	— 0,021	— 0,000	— 0,001	— 0,007	— 0,018
+ 200	+ 0,064	+ 0,148	+ 0,000	+ 0,000	+ 0,046	+ 0,11	+ 0,002	+ 0,004	+ 0,039	+ 0,089
+ 300	0,159	+ 0,351	0,000	0,000	0,11	0,16	0,004	0,010	0,096	0,21
+ 400	0,271	+ 0,578	0,000	0,000	0,19	0,41	0,007	0,016	0,16	0,35
+ 445	0,324	0,685	0,000	0,000	0,23	0,49	0,009	0,019	0,19	0,41
+ 500	0,393	0,819	0,000	0,001	0,28	0,58	0,011	0,023	0,24	0,49
+ 600	0,521	1,07	0,000	0,001	0,37	0,76	0,014	0,030	0,31	0,61
+ 1000	1,07	2,09	+ 0,001	0,009	+ 0,77	+ 1,5	+ 0,030	+ 0,58	+ 0,61	+ 1,3

Tabelle IV. Widerstandsverhältnis $W = w/w_0$ eines Platinthermometers als Funktion der Temperatur eines Wasserstoffthermometers konstanten Volumens (p_0 etwa 1 Atm.).

t	—9	—8	—7	—6	—5	—4	—3	—2	—1	0	$\frac{\Delta W}{\Delta t}\ 10^5$
—190							20 304	20 739	21 173	21 607	434
—180	0,220 41	22 474	22 907	23 339	23 771	24 203	24 634	25 065	25 496	25 927	432
—170	0,263 58	26 789	27 220	27 650	28 080	28 509	28 938	29 367	29 796	30 225	430
—160	0,306 53	31 083	31 512	31 940	32 368	32 796	33 224	33 651	34 078	34 505	428
—150	0,349 32	35 358	35 784	36 210	36 636	37 061	37 486	37 910	38 335	38 761	425
—140	0,391 84	39 608	40 031	40 454	40 877	41 300	41 722	42 144	42 565	42 986	422
—130	0,434 07	43 827	44 247	44 667	45 086	45 505	45 924	46 343	46 761	47 179	419
—120	0,475 97	48 015	48 432	48 849	49 266	49 683	50 099	50 515	50 931	51 347	417
—110	0,517 62	52 176	52 591	53 005	53 419	53 833	54 247	54 661	55 075	55 489	414
—100	0,559 02	56 315	56 728	57 140	57 552	57 964	58 376	58 788	59 200	59 612	412
— 90	0,600 24	60 436	60 848	61 260	61 671	62 082	62 493	62 903	63 313	63 723	411
— 80	0,641 33	64 542	64 951	65 360	65 769	66 178	66 587	66 996	67 405	67 814	409
— 70	0,682 22	68 630	69 038	69 446	69 854	70 261	70 668	71 075	71 482	71 989	407
— 60	0,722 96	72 702	73 108	73 514	73 920	74 326	74 732	75 138	75 543	75 948	406
— 50	0,763 53	76 757	77 162	77 567	77 971	78 375	78 779	79 183	79 587	79 990	404
— 40	0,803 93	80 796	81 199	81 602	82 005	82 408	82 811	83 214	83 617	84 019	403
— 30	0,844 21	84 823	85 224	85 625	86 026	86 427	86 828	87 229	87 630	88 031	401
— 20	0,884 32	88 833	89 233	89 633	90 033	90 433	90 833	91 233	91 633	92 033	400
— 10	0,924 32	92 831	93 230	93 629	94 028	94 427	94 826	95 225	95 624	96 022	399
— 0	0,964 20	96 818	97 216	97 614	98 012	98 410	98 808	99 206	99 604	—	398

t	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\frac{\Delta W}{\Delta t} \cdot 10^5$
0	1,000 00	00 397	00 794	01 191	01 588	01 985	02 381	02 778	03 174	03 570	397
10	1,039 66	04 362	04 758	05 154	05 550	05 945	06 341	06 736	07 131	07 526	396
20	1,079 21	08 316	08 711	09 106	09 500	09 894	10 289	10 683	11 077	11 471	394
30	1,118 65	12 258	12 652	13 045	13 438	13 832	14 225	14 618	15 011	15 403	393
40	1,157 96	16 189	16 581	16 973	17 365	17 757	18 149	18 541	18 933	19 325	392
50	1,197 16	20 107	20 499	20 890	21 281	21 672	22 062	22 453	22 844	23 234	391
60	1,236 24	24 014	24 404	24 794	25 184	25 574	25 964	26 353	26 742	27 132	390
70	1.275 21	27 910	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
130	1,506 56	51 038	51 420	51 802	52 184	52 565	52 947	53 328	53 709	54 090	382
140	1,544 71	54 852	55 233	55 614	55 994	56 375	56 755	57 135	57 515	57 895	380
150	1,582 75	58 655	59 034	59 414	59 793	60 172	60 551	60 930	61 309	61 688	379
160	1,620 67	62 445	62 824	63 202	63 580	63 958	64 336	64 714	65 092	65 470	378
170	1,658 47	66 225	66 602	66 979	67 356	67 733	68 110	68 486	68 863	69 239	377
180	1,696 16	69 992	70 368	70 744	71 120	71 496	71 871	72 247	72 622	72 997	376
190	1,733 73	73 748	74 123	74 497	74 872	75 247	75 621	75 995	76 370	76 744	375
200	1,771 18	77 492	77 866	78 239	78 613	78 986	79 359	79 733	80 106	80 479	373
210	1,808 52	81 224	81 597	81 969	82 342	82 714	83 086	83 458	83 830	84 202	372
220	1,845 74	84 945	85 317	85 688	86 059	86 430	86 801	87 172	87 543	87 914	371
230	1,882 84	88 655	89 025	89 395	89 765	90 135	90 505	90 874	91 244	91 614	370
240	1,919 83	92 352	92 721	93 090	93 459	93 828	94 197	94 565	94 933	95 302	369
250	1,956 70	96 038	96 406	96 774	97 141	97 509	97 876	98 244	98 611	98 978	368
260	1,993 45	99 712	00 079*	00 446*	00 812*	01 179*	01 545*	01 911*	02 277*	02 643*	366
270	2,030 09	03 375	03 741	04 106	04 472	04 837	05 202	05 567	05 932	06 297	365
280	2,066 61	07 026	07 391	07 755	08 119	08 483	08 847	09 211	09 575	09 938	364
290	2,103 02	10 665	11 029	11 392	11 755	12 118	12 481	12 843	13 206	13 568	363
300	2,139 31	14 293	14 655	15 017	15 379	15 741	16 103	16 464	16 826	17 187	362
310	2,175 48	17 909	18 270	18 631	18 992	19 352	19 713	20 073	20 434	20 794	361
320	2,211 54	21 514	21 873	22 233	22 593	22 952	23 312	23 671	24 030	24 389	359
330	2,247 48	25 106	25 465	25 824	26 182	26 540	26 898	27 257	27 615	27 972	358
340	2,283 30	28 688	29 045	29 403	29 760	30 117	30 474	30 831	31 188	31 544	357
350	2,319 01	32 257	32 613	32 970	33 326	33 682	34 038	34 393	34 749	35 104	356
360	2,354 60	35 815	36 170	36 525	36 880	37 235	37 590	37 944	38 299	38 653	355
370	2,390 07	39 361	39 715	40 069	40 423	40 777	41 130	41 484	41 837	42 190	354
380	2,425 43	42 896	43 249	43 601	43 954	44 307	44 659	45 011	45 363	45 715	352
390	2,460 67	46 419	46 771	47 122	47 474	47 825	48 176	48 527	48 878	49 229	351
400	2,495 80	49 930	50 281	50 631	50 982	51 332	51 682	52 032	52 381	52 731	350
410	2,530 81	53 430	53 779	54 128	54 478	54 827	55 175	55 524	55 873	56 221	349
420	2,565 70	56 918	57 266	57 614	57 962	58 310	58 658	59 005	59 353	59 700	348
430	2,600 47	60 395	60 742	61 088	61 435	61 782	62 129	62 475	62 821	63 167	347
440	2,635 13	63 859	64 205	64 551	64 896	65 242	65 587	65 933	66 278	66 623	346
450	2,669 68	67 312	67 657	68 002	68 346	68 690	69 034	69 379	69 723	70 067	344
460	2,704 10	70 754	71 097	71 441	71 784	72 127	72 470	72 813	73 156	73 499	343
470	2,738 41	74 184	74 526	74 868	75 210	75 552	75 894	76 236	76 578	76 919	342
480	2,772 61	77 602	77 943	78 284	78 625	78 966	79 307	79 647	79 988	80 328	341
490	2,806 68	81 009	81 349	81 688	82 028	82 368	82 708	83 047	83 386	83 725	340

Tabelle V. Thermokräfte in Millivolt.

Die eine Lotstelle befindet sich auf 0°, die andere auf der Temperatur t. Das positive Zeichen bedeutet, daß der Strom in der auf 0° befindlichen Lotstelle zu dem an zweiter Stelle genannten Metall fließt.

t	Au/Pt Holborn und Day[3])	Ag/Pt Holborn und Day[3])	Konst/Cu Wick[1]), Adams und Johnston[1])	Ni/Ag Hevesy und Wolff[1])	90 Pt, 10 Rh/Pt a) Holborn u Valentiner[1])	b) Day u Sosman[1])
— 190	—	—	+ 5,20	—	—	—
— 185	— 0,15	— 0,16	—	—	—	—
— 100	—	—	+ 3,10	—	—	—
— 80	— 0,31	— 0,30	—	+ 1,68	—	—
+ 100	+ 0,74	+ 0,72	— 4,28	— 2,18	—	+ 0,64
+ 200	+ 1,8	+ 1,7	— 9,17	— 4,96	—	1,43
+ 300	+ 3,0	+ 3,0	— 14,66	— 7,52	+ 2,29	2,32
+ 400	+ 4,5	+ 4,5	—	— 9,83	+ 3,22	3,25
+ 500	+ 6,1	+ 6,2	—	— 12,04	+ 4,19	4,23
+ 600	+ 7,9	+ 8,2	—	— 14,50	+ 5,19	5,23
+ 700	+ 9,9	+ 10,6	—	— 17,30	+ 6,23	6,27
+ 800	+ 12,0	+ 13,2	—	— 20,73	+ 7,30	7,33
+ 900	+ 14,3	+ 16,0	—	— 24,19	+ 8,40	8,48
+ 1000	+ 16,8	—	—	—	+ 9,54	9,57
+ 1100	—	—	—	—	+ 10,72	10,74
+ 1500	—	—	—	—	+ 15,3	15,6

Tabelle VI.

Reziproke absolute Temperatur [vgl. Gleichung (108)].

t	T	$\frac{1}{T} \cdot 10^7$	$-\frac{\Delta 1/T}{\Delta t} \cdot 10^7$	t	T	$\frac{1}{T} \cdot 10^7$	$-\frac{\Delta 1/T}{\Delta t} \cdot 10^7$
600	873	11 455		800	1073	9320	
			13,0				8,6
610	883	11 325		810	1083	9234	
			12,7				8,5
620	893	11 198		820	1093	9140	
			12,4				8,3
630	903	11 074		830	1103	9066	
			12,1				8,1
640	913	10 953		840	1113	8985	
			11,9				8,0
650	923	10 834		850	1123	8905	
			11,6				7,9
660	933	10 718		860	1133	8826	
			11,4				7,6
670	943	10 604		870	1143	8750	
			11,1				7,7
680	953	10 493		880	1153	8673	
			10,9				7,5
690	963	10 384		890	1163	8598	
			10,7				7,3
700	973	10 277		900	1173	8525	
			10,4				7,2
710	983	10 173		910	1183	8453	
			10,3				7,1
720	993	10 070		920	1193	8382	
			10,0				6,9
730	1003	9 970		930	1203	8313	
			9,8				6,9
740	1013	9 872		940	1213	8244	
			9,7				6,7
750	1023	9 775		950	1223	8177	
			9,4				6,7
760	1033	9 681		960	1233	8110	
			9,3				6,5
770	1043	9 588		970	1243	8045	
			9,1				6,4
780	1053	9 497		980	1253	7981	
			9,0				6,3
790	1063	9 407		990	1263	7918	
			8,7				6,3
800	1073	9 320		1000	1273	7855	

Tabelle VI. (Fortsetzung)

t	T	$\frac{1}{T} \cdot 10^7$	$-\frac{\Delta 1/T}{\Delta t} 10^7$	t	T	$\frac{1}{T} 10^7$	$-\frac{\Delta 1/T}{\Delta t} 10^7$
1000	1273	7855	6,1	1500	1773	5 640	3,2
1010	1283	7794	6,0	1510	1783	5 608	3,1
1020	1293	7734	5,9	1520	1793	5 577	3,1
1030	1303	7675	5,9	1530	1803	5 546	3,0
1040	1313	7616	5,7	1540	1813	5 516	3,1
1050	1323	7559	5,7	1550	1823	5 485	2,9
1060	1333	7502	5,6	1560	1833	5 456	3,0
1070	1343	7446	5,5	1570	1843	5 426	2,9
1080	1353	7391	5,4	1580	1853	5 397	2,9
1090	1363	7337	5,4	1590	1863	5 368	2,9
1100	1373	7283	5,2	1600	1873	5 339	2,78
1110	1383	7231	5,2	1650	1923	5 200	2,64
1120	1393	7179	5,2	1700	1973	5 068	2,50
1130	1403	7127	5,0	1750	2023	4 943	2,38
1140	1413	7077	5,0	1800	2073	4 824	2,28
1150	1423	7027	4,9	1850	2123	4 710	2,16
1160	1433	6978	4,8	1900	2173	4 602	2,08
1170	1443	6930	4,8	1950	2223	4 498	1,98
1180	1453	6882	4,7	2000	2273	4 399	1,88
1190	1463	6835	4,6	2050	2323	4 305	1,82
1200	1473	6789	4,6	2100	2373	4 214	1,74
1210	1483	6743	4,5	2150	2423	4 127	1,66
1220	1493	6698	4,5	2200	2473	4 044	1,60
1230	1503	6653	4,4	2250	2523	3 964	1,54
1240	1513	6609	4,3	2300	2573	3 887	1,50
1250	1523	6566	4,3	2350	2623	3 812	1,42
1260	1533	6523	4,2	2400	2673	3 741	1,38
1270	1543	6481	4,2	2450	2723	3 672	1,32
1280	1553	6439	4,1	2500	2773	3 606	1,28
1290	1563	6398	4,1	2550	2823	3 542	1,22
1300	1573	6357	4,0	2600	2873	3 481	1,20
1310	1583	6317	4,0	2650	2923	3 421	1,14
1320	1593	6277	3,9	2700	2973	3 364	1,12
1330	1603	6238	3,8	2750	3023	3 308	1,08
1340	1613	6200	3,9	2800	3073	3 254	1,04
1350	1623	6161	3,7	2850	3123	3 202	1,00
1360	1633	6124	3,8	2900	3173	3 152	0,98
1370	1643	6086	3,6	2950	3223	3 103	0,96
1380	1653	6050	3,7	3000	3273	3 055	0,92
1390	1663	6013	3,6	3050	3323	3 009	0,88
1400	1673	5977	3,5	3100	3373	2 965	0,88
1410	1683	5942	3,5	3150	3423	2 921	0,84
1420	1693	5907	3,5	3200	3473	2 879	0,82
1430	1703	5872	3,4	3250	3523	2 838	0,78
1440	1713	5838	3,4	3300	3573	2 799	0,78
1450	1723	5804	3,4	3350	3623	2 760	0,74
1460	1733	5770	3,3	3400	3673	2 723	0,74
1470	1743	5737	3,3	3450	3723	2 686	0,72
1480	1753	5704	3,2	3500	3773	2 650	0,68
1490	1763	5672	3,2	3550	3823	2 616	0,68
1500	1773	5640		3600	3873	2 582	

Tabelle VI. (Fortsetzung)

t	T	$\frac{1}{T}\cdot 10^8$	$-\frac{\Delta 1/T}{\Delta t}\cdot 10^8$	t	T	$\frac{1}{T}\cdot 10^8$	$-\frac{\Delta 1/T}{\Delta t}\cdot 10^8$
3500	3773	26 504	684	5000	5273	18 965	353
3600	3873	25 820	650	5100	5373	18 612	340
3700	3973	25 170	618	5200	5473	18 272	328
3800	4073	24 552	589	5300	5573	17 944	317
3900	4173	23 963	560	5400	5673	17 627	305
4000	4273	23 403	536	5500	5773	17 322	295
4100	4373	22 867	511	5600	5873	17 027	285
4200	4473	22 356	488	5700	5973	16 742	276
4300	4573	21 868	468	5800	6073	16 466	266
4400	4673	21 400	449	5900	6173	16 200	259
4500	4773	20 951	430	6000	6273	15 941	250
4600	4873	20 521	412	6100	6373	15 691	242
4700	4973	20 109	397	6200	6473	15 449	235
4800	5073	19 712	381	6300	6573	15 214	228
4900	5173	19 331	366	6400	6673	14 986	221
5000	5273	18 965		6500	6773	14 765	

Tabelle VII

Reflexionsvermögen R [nach Hagen u. Rubens[1,2]), Coblentz[1]), Henning[2])] sowie die Differenz $\frac{1}{S}-\frac{1}{T} = -\frac{\lambda}{c_2}\, ln\,(1-R)$ der reziproken schwarzen und wahren Temperatur einiger Metalle als Funktion der Wellenlänge λ.

λ	Ag	Au	Pt	Rh	Ir	Wo	T	Mo
				R.				
0,45	0,905	0,331	0,547	—	—	—	—	—
0,50	0,913	0,470	0,584	0,67	0,64	0,493	0,40	0,455
0,55	0,927	0,740	0,611	0,69	0,66	—	0,40	—
0,60	0,926	0,844	0,642	0,70	0,67	0,513	0,40	0,476
0,65	0,935	0,889	0,665	0,71	0,68	—	0,44	—
0,70	0,946	0,923	0,690	0,71	—	—	—	—
				$\left(\frac{1}{S}-\frac{1}{T}\right)10^7$.				
0,45	737	126	248	—	—	—	—	—
0,50	850	221	305	386	355	286	178	211
0,55	1002	516	361	448	413	—	195	—
0,60	1087	776	429	503	463	300	218	270
0,65	1236	994	495	560	515	—	262	—
0,70	1422	1249	570	603	—	—	—	—

Tabelle VIII.

Sättigungsdruck p (in mm Hg) des Wasserdampfes als Funktion der Temperatur.

t	p	Δp	t	p	Δp
96,0	657,50	2,41	98,5	720,08	2,60
1	659,91	2,42	6	722,68	2,61
2	662,33	2,43	7	725,29	2,62
3	664,76	2,43	8	727,91	2,63
4	667,19	2,44	9	730,54	2,64
96,5	669,63	2,45	99,0	733,18	2,65
6	672,08	2,46	1	735,83	2,65
7	674,54	2,46	2	738,48	2,66
8	677,00	2,47	3	741,14	2,67
9	679,47	2,48	4	743,81	2,68
97,0	681,95	2,49	99,5	746,49	2,69
1	684,44	2,49	6	749,18	2,69
2	686,93	2,50	7	751,87	2,70
3	689,43	2,51	8	754,57	2,71
4	691,94	2,52	9	757,28	2,72
97,5	694,46	2,53	100,0	760,00	2,73
6	696,99	2,53	1	762,73	2,74
7	699,52	2,54	2	765,47	2,74
8	702,06	2,55	3	768,21	2,75
9	704,61	2,56	4	770,96	2,76
98,0	707,17	2,57	100,5	773,72	2,77
1	709,74	2,57	6	776,49	2,78
2	712,31	2,58	7	779,27	2,79
3	714,89	2,59	8	782,06	2,79
4	717,48	2,60	9	784,85	2,80
98,5	720,08		101,0	787,65	

Tabelle IX.

Thermometrische Fixpunkte in der thermodynamischen Skala.

a) Erstarrungspunkte.

Schwefelkohlenstoff	— 112,0	Zink	419,4
Chloroform	— 63,7	Antimon	630
Chlorbenzol	— 45,5	Aluminium	657
Quecksilber . . .	— 38,89	Kochsalz	800
Natriumsulfat . . .	32,384	Silber	960
Zinn	231,8$_5$	Gold	1063
Kadmium . .	320,9	Kupfer	1083
Blei	327,3		

b) Siedepunkte.

Helium	— 268,8	Kohlensäure . . .	— 78,53
Wasserstoff . . .	— 252,7$_6$	Naphtalin	217,9$_5$
Stickstoff	— 195,6	Benzophenon .	305,9
Argon	— 185,8$_4$	Schwefel . . .	444,50
Sauerstoff	— 182,98		

Tabelle X. Siedetemperaturen. Die absolute Siedetemperatur $T = t + 273{,}10$ läßt sich als Funktion des Sättigungsdruckes p in mm Hg durch die Formel (118) $T = \dfrac{t_N + 273{,}10}{1 - A \log p/760}$ darstellen. $(dt/dp)_N$ ist die Änderung der Siedetemperatur pro Millimeter in der Nähe von $p = 760$ mm.

„Der Bereich“ bezieht sich auf die Gültigkeitsgrenzen der Formel mit der unter „Genauigkeit“ angegebenen Fehlergrenze oder auf die Grenzen der Beobachtung. Ist die „Genauigkeit“ in Klammern gesetzt, so sind t_N und A aus bereits ausgeglichenen Beobachtungen abgeleitet. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die von den einzelnen Autoren zugrunde gelegten Skalen.

Dampf	t_N	A	$\left(\frac{dt}{dp}\right)_N \cdot 10^3$	Bereich mm Hg	Genauigkeit °C	Autor
Helium	−268,83	0,5400	1	200 – 1718	0,02	Onnes[10,12])
Wasserstoff .	−252,70	0,3933	5	100 – 760	0,05	Travers und Jaquerod[2])
	−252,77	0,3930	5	86 – 790	0,03	Onnes und Keesom[1])
Stickstoff . . .	−195,6	0,2602	12	760 u. 2805	—	Baly[1])
	−195,77	0,2429	11	110 – 760	(0,02)	Fischer und Alt[1])
	−195,85	0,2475	11	200 – 1100	0,05	v. Siemens[1])
Argon	−185,86	0,2545	13	410 – 40000	1	Ramsay und Travers[5])
	−185,84	0,2500	12	520 – 900	0,01	Crommelin[1])
Sauerstoff . . .	−182,14	0,2554	13	172 u. 760	—	Baly[1])
	−182,92	0,2409	12	250 – 760	(0,02)	Travers, Senter, Jaquerod[1])
	−182,77	0,2419	12	370 – 790	0,02	Bestelmeyer[1])
	−182,99	0,2432	13	366 – 760	0,01	Onnes und Braak[3])
	−183,00	0,2445	13	250 – 760	0,05	v. Siemens[1])
	−183,01	0,2456	13	630 – 760	0,01	Henning[7])
Methan	−164	0,249	16	80 – 42000	1	Olszewski[2])
Stickoxyd . . .	−153,6	0,165	11	140 – 8000	0,6	„ [2])
Äthylen . . .	−103	0,220	21	100 – 14200	—	„ [1]) ($<$ 760 mm) Villard[1]) ($>$ 760 mm)
Stickoxydul . .	− 89,8*	0,219*	23	760 – 55000	—	Ramsay und Shields[1]) Kuenen[1])
Kohlensäure .	− 78,34	0,1529	17	200 – 840	0,1	Zeleny[1])
	− 78,45	0,1452	16	200 – 830	0,06	v. Siemens[1])
	− 78,52	0,1443	16	610 – 760	0,01	Henning[7])
Chlormethyl . .	− 23,5	0,2111	30	240 – 1640	0,2	Holst[1])
Schweflige Säure	− 9	0,1925	29	450 – 4100	1	Blümcke[1])
Schwefelkohlenstoff	+ 46,3	0,2198	40	130 – 860	(0,1)	Bamsay und Young[2])
	+ 46,24	0,2202	40	200 – 760	0,02	v. Siemens[1])
Aceton . . .	+ 56,5	0,2057	39	200 – 2800	(0,2)	Regnault[1])

*) Berechnet aus dem normalen Siedepunkt nach Ramsay und Shields und dem kritischen Punkt nach Kuenen.

Tabelle X (Fortsetzung).

Dampf	t_N	A	$\left(\frac{dt}{dp}\right)_N \cdot 10^3$	Bereich mm Hg	Genauigkeit °C	Autor
Methylalkohol	64,98	0,1731	33	400 – 800	0,02	Pomplun [1])
Äthylalkohol .	78,3	0,1628	33	130 – 810	(0,1)	Ramsay und Young [2])
Wasser . . .	100,00	0,1722	37	650 – 790	0,01	
Chlorbenzol .	131,9	0,2061	48	200 – 760	(0,1)	Ramsay und Young [2])
Amylacetat .	140,88	0,2012	48	400 – 800	0,05	Pomplun [1])
Brombenzol .	156,2	0,2098	51	300 – 840	(0,2)	Ramsay und Young [2])
Anilin . . .	184,4	0,1917	50	300 – 770	(0,1)	„ „ „ [2])
Naphtalin .	217,7	0,2058	58	400 – 800	(0,1)	Jaquerod und Wassmer [1])
	218,06	0,2075	58	725 – 770	0,01	Crafts [1])
	218,06	0,208	58	530 – 930	0,1	Crafts [2])
Methylsalicylat	222,9	0,1968	56	300 – 800	(0,1)	Ramsay und Young [2])
Biphenyl . .	255,0	0,1992	60	400 – 800	(0,1)	Jaquerod und Wassmer [1])
Bromnaphtalin	280,4	0,1977	63	240 – 770	(0,1)	Ramsay und Young [2])
Benzophenon .	305,4	0,1919	63	400 – 800	(0,2)	Jaquerod und Wassmer [1])
	306,08	0,1917	63	730 – 760	0,01	Crafts [1])
Quecksilber .	358,1	0,2079	75	250 – 780	(0,1)	Ramsay und Young [2])
Schwefel	444,5	0,2219	91	650 – 860	0,01	Holborn und Henning [5, 6])
Selen . . .	690	0,18	100	760	—	D. Berthelot [1])
Kadmium .	778	0,18	110	760	—	„ [1])
Zink . . .	918	0,19	130	760	—	„ [1])

Literaturverzeichnis.

Die Literaturnachweise der im vorliegenden Buch zitierten Abhandlungen sind nach Autoren alphabetisch geordnet. Mehrere Veröffentlichungen desselben Autors sind durch Zahlen unterschieden, für deren Reihenfolge die Zeit des Erscheinens maßgebend ist. Neben jedem Literaturnachweis ist mit wenigen Stichworten der Inhalt der Arbeit oder der Teil ihres Inhaltes gekennzeichnet, der in Betracht kommt.

Auf jede im Literaturverzeichnis angeführte Abhandlung ist im Text durch eine hinter den Namen des zitierten Autors gesetzte Zahl hingewiesen, die mit der entsprechenden Zahl im Literaturverzeichnis übereinstimmt. Wenn nur eine Veröffentlichung eines Autors zitiert ist, so ist die 1, welche sich im Text hinter dem Namen des Autors befindet, im Literaturverzeichnis fortgeblieben.

Abbot, C. G. und F. E. Fowle

1) Ann of the astroph. Observ. Smithsonian Inst. II, 1908, 245 S. Sonnenstrahlung.

2) Ibid. III, 1913 Sonnenstrahlung.

3) Astroph Journ. 29, 281—290, 1909 Solarkonstante.

4) Ibid 34, 197—208, 1911 Energiespektrum und Temperatur der Sonne.

Adams, L. H und J Johnston Sill. Journ. 33, 534—545, 1912 Thermoelement Cu/Konst. u. Pt-Thermometer.

Amagat. Ann. chim phys (5) 12, 353, 1877. Gasisothermen.

Angström, K Phys. Rev. 1, 365—372, 1893 Radiometer.

Arsem Trans Amer. Electrochem. Soc. 9, 153, 1906. Elektrischer Ofen.

Avenarius, M Pogg Ann. 119, 406—421, 1863 Thermoelement.

Baltruszajtis, A. Krak. Anz. (A), 888—898, 1912 Elektrischer Widerstand von Hg, fest und flüssig

Baly, E. C C.. Phil Mag. 49, 517—529, 1900. Flüssige Luft, Stickstoff und Sauerstoff.

Barus, C

1) Bull. of the United States Geological Survey No 54, 1889, 313 S. Messung hoher Temperatur; Thermoelement Pt/PtIr, Transpirationspyrometer.

2) Phil. Mag. 29, 141—157, 1890. Siedepunkte von Zn, Cd, Bi.

Bauer, E.

1) Compt. rend 148, 908—910; 1756—1757, 1909. Temperatur von Flammen.

2) Recherches sur le rayonnement Thèse, 212 S, Paris 1912

Bauer, E und M. Moulin: Compt. rend. 149, 988—990, 1909, 150, 167—169; 151, 468—490, 1910, Journ. d. Phys 9, 468—490, 1910. Konstante des Stefanschen Gesetzes.

Becker, A: Ann d Phys 28, 1017—1031, 1909. Temperatur der Hefnerlampe

Beckmann, H. Dissertation, 26 S, Tubingen 1898 Strahlung des schwarzen Korpers.
Behn, U und F. Kiebitz Ann. d. Phys 12, 421—429, 1903. Aräometer in flüssiger Luft.
Benoit, J. R.
1) Trav et Mém. du bur int 2, 1883. Hg-Thermometer.
2) Ibid. 6, 1888. Fizeausche Methode der Ausdehnung
Berkenbusch, F Wied Ann 67, 649—667, 1899 Temperatur von Flammen.
Berthelot und Vieille· Compt. rend. 98, 545, 601, 646, 1899. Explosionsversuche.
Berthelot, D
1) Ann. chim. phys 26, 58—114, 1902. Optische Methode der Temperaturmessung.
2) Compt rend 134, 983—985, 1902 Thermoelement Pt/Pt Ir.
3) Ann chim phys 6, 145—173, 1905. Durchlässigkeit von Glas u Quarz.
4) Trav. et Mém du bur. int 13, 1907 Thermodynamische Skala.
Bestelmeyer, A. Ann. d Phys 14, 87—98, 1904. Siedender Sauerstoff.
Blümcke, A.. Wied Ann 34, 10—21, 1888. Siedepunkt von schwefliger Säure
Boissoudy Journ. d Phys 3, 385, 1913. Strahlungsgleichung
Boys, C. V: Phil Trans 180, 159—186, 1889. Radiomikrometer
Broch. Trav. et Mém. du bur. int. 2, 1883, 27 S Ausdehnung des Hg.
Brodhun, E: Zeitschr. f Instrkde. 24, 313—317, 1904. Rotierender Sektor
Buckingham, E.
1) Bull Bur. of Stand 3, 237—293, 1907 Thermodynamische Skala.
2) Ibid 8, 239—267, 1912. Herausragender Hg-Faden.
Bulle, F. Phys Zeitschr 14, 860—862, 1913 Kritische Daten von H_2.
Burgess, G. K..
1) Bull. Bur of Stand. 3, 345—355, 1907. Schmelzpunkte Fe-Gruppe.
2) Ibid. 6, 111—119, 1909. Strahlung von schmelzendem Cu.
3) Phys. Zeitschr 14, 158—160, 1913 Mikropyrometer.
Burgess, G. K. und H Le Chatelier Messung hoher Temperaturen, 3 Aufl, 510 S, London und New York 1912. Übersetzt von G. Leithäuser, Berlin 1913.
Burgess, G. K und Waltenberg Zeitschr. f anorgan. Chem. 82, 361, 1913, und Bull. Bur. of Staud. 10, 78—90, 1913. Schmelzpunkte.
Callendar, H. L.
1) Proc. Roy Soc 41, 231—238, 1886. Pt-Thermometer.
2) Phil. Trans. 178, 161—230, 1887. Pt-Thermometer.
3) Proc Roy. Soc 50, 247—251, 1892. Luftthermometer konst Volumens.
4) Phil. Mag 48, 519—547, 1899. Praktisches thermometrisches Normal.
5) Ibid. 5, 48—95, 1903 Thermodynamische Skala.
6) Phys. Soc. London 23, 1—34, 1910. Strahlungsmesser
7) Phil. Mag. 23, 998—1000, 1912. Ausdehnung von Quarzglas.
8) Phys. Soc. London 26, 96, 1914. Ausdehnung von Hg.
9) Phil. Mag 27, 870—880, 1914. Strahlungsgleichung.
Callendar, H. L. und E. H. Griffiths: Phil. Trans. 182, 119—157, 1891. S-Siedepunkt.
Callendar, H. L und H. Moss.
1) Proc. Roy Soc. 83, 106—108, 1909. S-Siedepunkt.
2) Phil. Trans 211, 1—32, 1911. Ausdehnung von Hg

Cario, Dissertation Halle 1907. He in Pt-Gefäß.
Carvallo, E. Compt. rend 126, 728—731, 950—953, 1898. Dispersion von Quarz und Kalkspat.
McCauley. Astroph. Journ. 37, 164—182, 1913. Strahlung von Pt, Pd, Tantal.
Chappuis, P.
[1]) Trav. et Mém. du bur int 6, 1888, 125 S. Gas- und Hg-Thermometer.
[2]) Arch des sciences phys et nat 28, 293—301, 1892. Alkohol- und Toluolthermometer
[3]) Compt. rend. de la Conférence générale 1896, S. 29. Hg-Schmelzpunkt.
[4]) Phil Mag. 3, 243—247, 1902 Korr des S-Siedepunktes.
[5]) Trav. et Mém du bur int. 13, 1907. H_2-N_2-, Luft- und CO_2-Thermometer, Ausdehnung von Hg
[6]) Ibid 16, 1914, 44 S S-Siedepunkt
Chappuis, P. und J. A. Hacker Phil. Trans. 194, 37—134, 1900, Trav. et Mém du bur int. 12, 1—98, 1902. Pt- u Gasthermometer, S-Siedepunkt
Chappuis, P und Rivière. Ann. chim. phys 14, 5—34, 1888. Brechung und Dichte der Gase.
Chatelier, H. Le
[1]) Journ d. Phys 6, 23—32, 1887 Thermoelement Pt/PtRh
[2]) Ibid 1, 185—205, 1892 Optisches Pyrometer
Chree, C: Phil. Mag. 45, 225, 1898. Hg-Schmelzpunkt.
Claude, G.
[1]) Journ. de Phys. 5, 5—24, 1906. Verflüssigung von Luft.
[2]) Compt. rend. 158, 861—864, 1914. Gasabsorption in Kohle.
[3]) Ibid. 157, 277—279. Erstarrung von Stickstoff.
Clay, J.. Jahrb f. Radioakt. u. Elektr. 8, 383—406, 1911. Widerstand von Metallen
Coblentz, W. W.·
[1]) Bull. Bur. of Stand. 4, 392—460, 1907; 9, 7—63, 1913. Radiometer und Bolometer.
[2]) Ibid. 5, 159—191, 1908, 6, 301—319, 1910; 7, 243—294, 1911, 9, 81—117, 1912. Strahlung verschiedener Stoffe
[3]) Ibid. 5, 339—379, 1909. Strahlungskonstanten der Metalle.
[4]) Ibid 7, 197—225 und 243—294, 1911. Reflektionsvermögen verschiedener Metalle, Radiometer
[5]) Ibid. 9, 283—325, 1913. Reflektionsvermögen verschiedener Stoffe
[6]) Ibid. 10, 1—77, 1913. Konstante c_2.
Conroy, J Proc. Roy. Soc. 35, 26—41, 1883. Metallreflektion
Crafts, J. M
[1]) Bull. Soc. Chim. de Paris 39, 196—205 und 277—289, 1883. Siedepunkte.
[2]) Journ. chim phys. 11, 429—477, 1913. Dampfspannung von Naphtalin.
Credner, F.: Zeitschr f phys Chem. 82, 457—503, 1913. Elektrischer Widerstand und Zustand von Metallen.
Crommelin, C. A. Leiden Comm 138c, 1913. Dampfdruck von Argon.
Dannecker, C. Ann. d. Phys. 42, 1504—1530, 1913. Thermokräfte.
Day, A. L. und E. T. Allen: Phys Rev. 19, 177—186, 1904. Schmelzpunkte bis 1530°
Day, A L. und J K. Clement: Sill. Journ. 26, 405—463, 1908. Gasthermometer bis 1100°.

Day, A. L und R. B Sosman:
[1]) Sill. Journ 29, 93—161, 1910. Gasthermometer bis 1600°.
[2]) Ibid 31, 341—349, 1911. Schmelzpunkte von Mineralien.
[3]) Ann. d. Phys. 38, 849—869, 1912. S-Siedepunkt, Fixpunkte.
Debye, P: Ibid. 39, 789—839, 1912. Spez. Wärme, Theorie
Dewar, J.
[1]) Proc. Roy Soc. 68, 44—54, 1901. Siedepunkt von O_2 u. H_2.
[2]) Ibid 73, 244—251, 1904. Pt-Widerstand bei H_2-Temperaturen.
[3]) Ibid 76, 316—325, 1905. Thermoelement in tiefer Temperatur.
[4]) Ibid. 85, 589—597, 1911. Fester O_2.
Dickinson, H. C. Bull. Bur. of Stand. 2, 189—223, 1906. Hg-Thermometer, Altern.
Dickinson, H. C. und E F. Mueller.
[1]) Bull. Bur. of Stand 3, 641—661, 1907. Umwandlungspunkt von Na_2SO_4
[2]) Journ. Washington Acad 2, 176—180, 1912 Temperaturskala 300—630°.
Disselhorst, H.:
[1]) Zeitschr. f. Instikde 26, 173—184, 1906, 28, 1—13, 1908 Kompensationsapparat.
[2]) Ibid. 31, 247—255, 276—288, 1911 Drehspulengalvanometer
Dieterici, C. Ann. d Phys. 15, 860—864, 1904. Dampfdruck von H_2O
Disch, Zeitschr. f. angew Chem 26, 279—285, 1913. Beckmannthermometer
Estreicher, T Krak. Anz 1903, S 831—844. Schmelzpunkt von O_2 u N_2.
Eumorfopoulos, N. Proc Roy. Soc. 81, 339—362, 1908. Luftthermometer konstanten Druckes, S-Siedepunkt.
Féry, Ch.
[1]) Journ. d. Phys 2, 97—108, 1903 Strahlung von Oxyden.
[2]) Compt. rend. 137, 909—912, 1903. Temperatur von Flammen.
[3]) Journ. d. Phys. 3, 32—37, 1904. Optisches Pyrometer.
[4]) Ibid. 3, 701—704, 1904 Gesamtstrahlungspyrometer.
[5]) Ann. chim. et phys. 17, 267—289, 1909. Empfänger fur Gesamtstrahlung.
Féry, Ch. und M Drecq
[1]) Journ. d. Phys. 1, 551—559, 1911. Konstante σ.
[2]) Ibid. 3, 380—384, 1913. Konstante σ.
Fischer, K. T. und H. Alt: Ann. d. Phys. 9, 1149—1185, 1902. Dampfspannung von N_2
Fischer, F. und O. Ringe: Chem. Ber. 41, 2017—2030, 1908. Darstellung von Ar
Fizeau: Pogg. Ann 128, 564—589, 1866. Ausdehnung.
Forsythe, W. E: Astroph Journ. 34, 353—370, 1911. Schmelzpunkt von Wo und Tantal.
Fredenhagen, C. Ann. d Phys. 20, 133—173, 1906, und Phys. Zeitschr 8, 404—401, 729—737, 1907. Strahlung von Gasen und Flammen.
Geweoke, Dissertation Darmstadt 1909. Elektrischer Widerstand und thermische Behandlung von Metallen.
Gerlach, W.:
[1]) Ann. d Phys. 38, 1—29, 1912. Konstante σ.
[2]) Ibid 40, 701—710, 41, 99—114, 1913. Strahlung, Kritisches.

Goldhammer, D. A. Ann d Phys 25, 905—920, 1908. Temperatur der Sonne
Grebe, C. Zeitschr f Instrkde. 21, 101—105, 1901 Farbfilter.
Greenwood, H. C. Proc. Roy. Soc 83, 483—491, 1910. Druck und Schmelzpunkt von Metallen.
Grüneisen, E..
[1]) Ann. d Phys. 26, 211—216, 1908 Ausdehnung und spez Wärme.
[2]) Ibid. 39, 255—306, 1912. Fester Zustand, Theorie.
[3]) Deutsch. Phys Ges 15, 186—200, 1913. Widerstand von Metallen und Temperatur
Grützmacher, F Zeitschr f. Instrkde. 263—268, 1904 Umkippthermometer.
Guillaume, Ch Ed.
[1]) Traite prat de la thermométhrie. Paris 1889.
[2]) Trav. et Mém du bur int 5, 252 S Hg-Thermometer.
Gürtler, W. Jahrb. f Rad u Elektr. 5, 17—31, 1908. Elektrisches Leitvermögen von Legierungen.
Haas, W. J de Dissertation Leiden 1912. Isothermen von H_2.
Haber, F · Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 271 München 1905.
Hagen, E und H Rubens
[1]) Ann d. Phys 1, 352—375, 1900, 8, 1—21, 1902 Reflexion von Metallen.
[2]) Ibid 11, 873—901, 1903. Reflexion und Leitvermögen.
[3]) Berl Ber. 1910, S. 467—487. Emission und Temperatur bei Metallen
Harker, J A.
[1]) Phil Trans 203, 343—384, 1904. Messung hoher Temperatur.
[2]) Proc. Roy Soc 78, 225—240, 1906 Kew- und H_2-Skala
[3]) Ibid. 74, 235—250, 1905 Kaskadenofen.
Harker, J. A. und F. P. Sexton Nature 79, 25, 1908 Dampfdruck von S.
Harlow
[1]) Phys Soc. London 24, 30—39, 1912. Ausdehnung von Quarz.
[2]) Ibid 26, 85—96, 1914. Ausdehnung von Hg
Hempel Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1913
Henning, F
[1]) Ann d. Phys 22, 631—639, 1907. Thermische Ausdehnung unter 0°.
[2]) Zeitschr f Instrkde 30, 61—75, 1910. Spektralpyrometer und optische Konstanten
[3]) Deutsch. Phys Ges 13, 645—650, 1911. Thermodynam Temperatur.
[4]) Zeitschr f Instrkde. 32, 122, 1912 Reproduzierbarkeit d. S-Siedepunktes.
[5]) Ibid. 33, 33—38, 1913. Kryostat.
[6]) Ann. d. Phys 40, 635—667, 1913. H_2- und Pt-Thermometer bis — 193°.
[7]) Ibid 43, 282—294, 1914. Fixpunkte unter 0°
[8]) Zeitschr. f. Instrkde 34, 116, 1914 Widerstand reiner Metalle.
Hevesy, G v. und E Wolff, Phys. Zeitschr 11, 473—476, 1910. Thermoelement Ag/Ni
Heycock, C T und F. H Neville·
[1]) Phil. Trans. 189, 25—69, 1897 Erstarrungspunkt von Legierungen.
[2]) Ibid. 202, 1—69, 1904. Cu-Sn-Legierungen, Schmelzpunkt.
Heyn, E . Zeitschr. f. anorgan Chem. 39, 1—23, 1904. Cu u O_2
Hoffmann, F. Zeitschr. f Instrkde. 25, 145, 1905 Altern von Glasgefäßen.
Hoffmann, F. und W Meißner Ibid. 32, 201—202, 1912, 33, 156—157, 1913. Optischer Schmelzpunkt.

Hoffmann, F. und R. Rothe Zeitschr f. Instrkde. 27, 265—271, 1907. Kryostat.

Holborn, L Ann d Phys. 6, 242—258, 1901 Gas-, Pt- und Petrolthermometer.

Holborn, L. und L Austin. Berl. Ber. 1903, S 245—248. Zerstäubungen von Metallen

Holborn, L und A. Day
1) Berl Ber. 1899, S. 691—695 Thermoelemente
2) Wied Ann. 68, 817—852, 1899. Gasthermometer, hohe Temperatur.
3) Ann. d Phys. 2, 505—545, 1900. Gasthermometer und Fixpunkte bis 1100°.
4) Ibid 4, 99—103, 1901. Goldschmelzpunkt.
5) Ibid. 4, 104—122, 1901. Ausdehnung von Metallen.

Holborn, L. und E Grüneisen· Ann. d. Phys. 6, 136—145, 1901. Ausdehnung von Porzellan und Glas

Holborn, L und F. Henning
1) Berl Ber. 1902, S. 936—943 Zerstäubung von Metallen.
2) Ann. d Phys. 10, 446—448, 1903. Ausdehnung von Quarzglas
3) Berl Ber. 1905, S. 311—317. Emission von Metallen.
4) Ann. d. Phys 23, 809—845, 1907 Spez Warme von N_2.
5) Ibid. 26, 833—883, 1908 Pt-Thermometer und Dampfspannung von H_2O.
6) Ibid. 35, 761—774, 1911 Pt- und Gasthermometer, Fixpunkte 200 bis 450°.
7) Zeitschr f Instrkde 32, 122—123, 1912. Ausdehnungsapparat.

Holborn, L. und F Kurlbaum: Ann. d. Phys. 10, 225—241, 1903. Optisches Pyrometer

Holborn, L. und S. Valentiner
1) Ann d. Phys. 22, 1—48, 1907. Temperaturmessung bis 1600°.
2) Zeitschr. f. Instrkde. 28, 105, 1908. Schädliches Volum

Holborn, L. und W. Wien.
1) Wied. Ann. 47, 107—134, 1892. Hohe Temperatur
2) Ibid. 56, 360—396, 1895. Hohe Temperatur.
3) Ibid 59, 213—228, 1896. Tiefe Temperatur.

Holmann, S. W.:
1) Phil. Mag. 41, 465—488, 1896 Formeln für Thermoelemente.
2) Ibid. 42, 37—51, 1896. Kompensationsschaltung, Schmelzpunkte.

Holst: Notes, section f. physics, int. Congr. of refrigeration 1913. Dampfspannung von Chlormethyl

Hopkinson, B·
1) Proc Roy. Soc 77, 387—413, 1906 Explosionsversuche.
2) Phil. Mag. 13, 84—95, 1907 Temperaturmessung bei Explosionen.

Hyde, E. P., F. E. Cady und G. W. Middlekauff Zeitschr. f. Beleuchtungswesen 1909, S. 127—129. Emission von Glühlampen.

Jaeger, W.
1) Zeitschr. f Instrkde. 24, 288—296, 1904 Differentialgalvanometer.
2) Ibid. 26, 69—84, 1906. Methoden zur Widerstandsmessung.
3) Ibid. 26, 278—284, 1906. Widerstandsthermometer.
4) Ibid. 28, 206—210, 1908. Drehspulengalvanometer.

Jaeger, W und H. v. Steinwehr.
1) Deutsch. Phys Ges. 5, 353—362, 1903. Pt-Thermometer u. Kalorimetrie.

²) Zeitschr. f. Instrkde. 26, 237—248, 1906 Pt-Thermometer u. Kalorimetrie.
³) Ibid. 30, 111—112, 1910. Hg-Widerstandsthermometer.
⁴) Ann. d. Phys. 43, 1165—1185, 1914. Hg-Widerstandsthermometer.
Jahn. Zeitschr f. Instrkde. 33, 154, 1913. Füllung von Hg-Thermometern unter Druck.
Jaquerod, A. und F L. Perrot
¹) Compt. rend. 138, 1032—1034, 1904. Schmelzpunkt von Au.
²) Ibid. 139, 789—790, 1904. Diffusion von He
³) Arch. d. sc. phys. et nat. 20, 28—58, 128—158, 454—455, 506—529, 1905 Gasthermometer und Goldschmelzpunkt.
⁴) Compt rend. 144, 135—136, 1907. Diffusion von He.
Jaquerod, A und E. Wassmer Journ. de chim. phys. 2, 52—78, 1904. Siedepunkte.
John, E St. Wied Ann. 56, 433—450, 1895. Schwarzer Körper.
Johnston, J. und L. H. Adams Sill. Journ. 31, 501—517, 1911. Schmelzpunkt von Metallen unter Druck
Jolly, Ph.. Pogg. Ann, Jubelbd 1874, S. 82—101. Luftthermometer.
Joly, J.. Proc. Roy. Irish Acad. 2, 38, 1891, und Chem. News 65, 1, 16, 30, 41, 1892. Meldometer.
Kanold, C W. Journ Wash. Acad. 3, 315—318, 1913, und Bull bur of Stand 10, 1—19, 1913 Schmelzpunkt von MgO usw.
Kaye, G. W. C. Phil. Mag. 20, 718—728, 1910. Quarzglasausdehnung, Bericht
Keene, Proc. Roy. Soc. London 88, 49, 1913. Strahlungskonstante σ.
Keesom, W H.
¹) Leiden Comm. 137e, 1913 Verdampfungswärme von H_2
²) Phys. Zeitschr 14, 665—670, 1913 Absol Nullpunkt und Quantentheorie.
King, A. S. Astroph. Journ. 28, 300—314, 1908. Elektrischer Ofen.
Kirchhoff, G. Pogg. Ann 109, 275—301, 1860. Emission und Absorption.
Knudsen, M. Ann. d. Phys 33, 1435—1448, 1910. Therm. Molekulardruck.
Kohlrausch, F. Wied. Ann. 60, 463—467, 1897. Petrolthermometer
Kohn, H. Phys Zeitschr. 15, 98—105, 1914. Temperatur von Flammen
Kreichgauer und W Jaeger Wied. Ann. 47, 513—528, 1892. Widerstand von Hg
Kuenen.
¹) Phil. Mag. 40, 173—194, 1895. Kritischer Zustand.
²) Wissenschaft, Heft 20, 1907, S 60. Kritisches Volumen.
Kurlbaum, F.
¹) Deutsch. Phys. Ges 14, 66, 1895 Platinieren.
²) Wied. Ann. 65, 746—760, 1898 Konstante σ
³) Ibid. 67, 846—858, 1899 Emission von Ruß usw.
⁴) Phys. Zeitschr. 3, 187—188, 1902 Temperatur leuchtender Flammen.
⁵) Ibid. 3, 332—334, 1902. Reflexion von Flammen.
⁶) Berl. Ber. 1911, S 541—554. Temperatur der Sonne.
⁷) Deutsch. Phys. Ges. 14, 576—580 und 792—796, 1912 Konstante σ.
Kurlbaum, F. und G. Schulze
¹) Deutsch. Phys Ges. 5, 428—435, 1903. Strahlung von Nernstfäden.
²) Ibid. 8, 239—247, 1906 Temperatur gefärbter Flammen.
Kurlbaum, F. und S. Valentiner, Ann d Phys. 41, 1059—1063, 1913. Konstante σ.

Ladenburg, R.: Phys Zeitschr. 7, 697—700, 1906. Temperatur von Flammen.
Langen, A Mitt. über Forschungsarb. Ver. Deutsch. Ingen. 8, 1—54, 1903. Explosionsversuche.
Leduc und Sacerdote Compt. rend. 125, 299, 1897. Gasisothermen.
Leimbach, G.. Ann d. Phys 33, 308—318, 1910 Linearbolometer
Lilienfeld, J. E. Zeitschr. f. kompr. und verfl. Gase 13, 165—180, 185—193, 1911. Verflüssigung von H_2 und Kryostat
Liebenthal, E Praktische Photometrie, Braunschweig 1907.
Liebreich, E Deutsch. Phys. Ges. 13, 1—18 und 700—712, 1911. Dispersion und Temperatur
Linde, C. v · Wied. Ann. 57, 328—332, 1896. Gasverflüssigung.
Lindeck, St Zeitschr. f. Instrkde. 19, 249, 1899 Kompensationsschaltung
Lindemann, Ch. L. Phys Zeitschr. 12, 1197—1199, 1911 und 13, 737—739, 1912 Thermische Ausdehnung bis — 253°
Lindemann, F A. Berl Ber. 1911, S 316—321. Elektrischer Widerstand von Metallen; Quantentheorie.
Lorentz, H A.
1) Wied. Ann 9, 641—665, 1880. Dichte und Brechungsexponent
2) Arch. Néerl 10, 336—371, 1905. Elektronentheorie der Metalle
Lorenz, L Wied. Ann. 11, 70—103, 1880. Dichte und Brechungsindex.
Lucas, R. Phys Zeitschr. 6, 19—20, 1905. Helligkeit glühender Körper.
Lummer, O und E. Brodhun· Zeitschr. f. Instrkde. 12, 132—139, 1892. Spektralphotometer.
Lummer, O. und F. Kurlbaum
1) Wied. Ann. 46, 204—224, 1892 Bolometer.
2) Deutsch Phys. Ges. 17, 106—111, 1898. Gesamtstrahlung, Pt und schwarzer Korper.
3) Ibid 2, 89—92, 1900. Helligkeit und Temperatur.
Lummer, O und E. Pringsheim·
1) Wied. Ann. 63, 395—410, 1897 Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers.
2) Deutsch Phys Ges. 1, 23—41, 1899. Energiespektrum des schwarzen Körpers
3) Ibid. 1, 215—235, 1899. Energiespektrum, schwarzer Körper und Pt.
4) Ibid. 2, 163—180, 1900. Strahlung des schwarzen Korpers, lange Wellen
5) Ann. d. Phys. 3, 159—160, 1900. Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers.
6) Deutsch. Phys. Ges 3, 36—46, 1901 Isochromaten, Konstante c_2.
7) Ibid 5, 3—13, 1903 Strahlungsskala bis 2300° abs.
Mach, E. Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl. Leipzig 1900.
Mahlke, A.· Zeitschr f Instrkde. 13, 58—62, 1893. Fadenthermometer.
Mallard und H. Le Chatelier. Ann. des Mines 4, 379, 1883. Explosionsversuche.
Meissner, W.:
1) Zeitschr. f Instrkde. 29, 93—108, 1909. Hg-Thermometer mit Erweiterungen
2) Ibid 32, 200, 1912. Konstanz des S-Siedepunktes
3) Ann. d. Phys. 39, 1230—1242, 1912 Reproduzierbarkeit des S-Siedepunktes.
4) Zeitschr. f. Instrkde 34, 123, 1914. Rührvorrichtung

Mendenhall, C. E.: Astroph. Journ 33, 91—97, 1911. Emission von Metallen.
Mendenhall, C E. und W. E. Forsythe. Ibid 37, 380—390, 1913. Temperatur strahlender Metalle.
Meyer, A. R.. Deutsch Phys. Ges. 13, 680—692, 1911. Widerstand und Temperatur.
Meyer, K. Die Entwickelung des Temperaturbegriffes im Laufe der Zeiten, 160 S. Sammlung Die Wissenschaft, Bd 48. Braunschweig 1913.
Möller, G., F. Hoffmann, W. Meissner: Zeitschr. f Instrkde. 32, 217—229, 1912 Hg- und Pt-Thermometer über 200°.
Mylius, F Zeitschr. f. anorgan. Chem 74, 407—427, 1912 Reine Metalle.
Mylius, F. und Foerster Chem. Ber. 25, 665—686, 1892 Reines Pt.
Meilink, B. Leiden Comm 77, 1902, und 93, 1904. Pt-, Au- u. H_2-Thermometer.
Nernst, W..
1) Phys. Zeitschr. 7, 380—383, 1906. Helligkeit schwarzer Korper.
2) Zeitschr. f. Elektrochem 17, 735—737, 1911 Verflüssigung von H_2.
3) Ann. d. Phys 36, 395—405, 1911. Pt- und Pb-Thermometer, Spez. Wärme.
4) Berl Ber. 1911, S 314—315. Pt-Thermometer in tiefer Temperatur.
5) Ibid. 1912, S. 134—140 Absoluter Nullpunkt.
Nernst, W. und F. A. Lindemann Berl Ber 1911, S 494—501. Spez Wärme.
Nernst, W. und v. Wartenberg
1) Deutsch. Phys. Ges. 8, 48—58 und 146—150, 1906 Schmelzpunkt von Pt und Pd
2) Zeitschr. f phys. Chem. 56, 534—557, 1906 Dissoziation von H_2O und CO_2.
Nichols, E F.
1) Wied Ann. 60, 401—417, 1897. Radiometer.
2) Phys Rev 1, 1, 1893. Spektrometer im Minimum der Ablenkung.
3) Ibid. 13, 104—109, 1901 Radiometer.
Nichols, E. L. Phys. Rev. 10, 234—252, 1900. Temperatur der Acetylenflamme
Olszewski, R.:
1) Compt rend. 99, 133—136, 1884. Dampfspannung
2) Ibid 100, 940—943, 1885. Dampfspannung von CH_4 und NO.
3) Ann d. Phys 7, 818—823, 1902. Inversionstemperatur von H_2.
4) Phil. Mag 13, 722—724, 1907. Inversionstemperatur von Luft und N_2.
5) Krak Anz 1912, S 1 und Zeitschr. f kompr. u. flüss Gase 14, 93—98, 111—116, 127—131, 1912 Verflüssigung von H_2
Onnes, H, Kamerlingh
1) Leiden Comm 83, 1902. Vakuumpumpe und Kreislauf.
2) Ibid 87, 1903 Methylchloridkreislauf.
3) Ibid 94c, 94d, 1905, 94f, 1906, 123, 1911. Kryostaten mit O_2 u. He.
4) Ibid. 102a, 1907, 102c, 1908 Isothermen von He
5) Ibid. 102b, 1907. He-Thermometer und absolute Skala.
6) Ibid. Suppl. 18a, 1907. Kaskade bis —259°.
7) Ibid. 108 und Suppl. 21a, 1908 Verflüssigung von He.
8) Ibid. 109b, 1909. Reinigung von H_2
9) Ibid. 112, 1909. Daten über Ne und He.
10) Ibid. 119, 1911. Widerstand von Pt bei He-Temperatur. Dampfspannung von He

[11]) Leiden Comm. **120** b, **122** b, **124** c, 1911, **133** a, **133** b, **133** c, 1913. Widerstand von Hg bei He-Temperatur.
[12]) Ibid **124** b, 1911. Thermische Eigenschaften von He.
[13]) Ibid Suppl. **29**, 1911. Elektrischer Widerstand
[14]) Ibid **133** d, 1913 Widerstand von Sn und Pb bei He-Temperatur.
[15]) Ibid Suppl. **34**, 1913. Bericht für den Kältekongreß 1913

Onnes, H, Kamerlingh und Boudin Ibid. **60**, 1900. Wasserstoffthermometer.

Onnes, H, Kamerlingh und C. Braak:
[1]) Ibid. **97** a, 1906, **99** a, **100** a, 1907. Isothermen von H_2.
[2]) Ibid **97** b, 1906, **101** b, 1907. H_2-Thermometer und absolute Skala.
[3]) Ibid **107** a, 1908 Dampfdruck von O_2

Onnes, H, Kamerlingh, C. Braak und J. Clay: Ibid. **101** a, 1907 H_2-Thermometer und Pt-Thermometer

Onnes, H., Kamerlingh und J. Clay
[1]) Ibid. **95** c, 1906, **99** b, 1907 H_2-Thermometer und Pt-Thermometer
[2]) Ibid. **95** d, 1906. Pt-Thermometer und Au-Thermometer
[3]) Ibid **99** c, 1907, **107** c, 1908. Widerstand von Metallen mit kleinen Verunreinigungen
[4]) Ibid. **107** b, 1908 Thermoelement Au/Ag.

Onnes, H, Kamerlingh und C A Crommelin
[1]) Ibid. **95** a, **95** f, 1906. H_2-Thermometer und Thermoelement Fe/Konst.
[2]) Ibid. **120** a, **121** b, 1911 Ar und Gesetz der korresp Zustände.
[3]) Ibid. **121** c, 1911. Kritische Temperatur von Ne. Erstarrungspunkt von O_2.

Onnes, H, Kamerlingh und W. J de Haas: Ibid **127** c, 1912. Isothermen von H_2

Onnes, H, Kamerlingh und W H Keesom Ibid. **137** d, 1913 Dampfdruck von H_2

Paschen, F.:
[1]) Wied Ann **48**, 277—306, 1893. Bolometrische Untersuchungen.
[2]) Ibid. **49**, 50—68, 1893. Gesamtstrahlung von Pt
[3]) Ibid **50**, 409—443, 1893, **51**, 1—46, **52**, 209—237, 1894. Emission von Gasen.
[4]) Ibid. **53**, 334—336, 1894 Absorptionsbanden von CO_2 und H_2O.
[5]) Ibid. **58**, 455—492, 1896. Spektren fester Körper
[6]) Ibid **60**, 722, 1897. Schwarzer Strahlungsempfänger
[7]) Berl. Ber. 1899, 405—420, 959—976. Energiespektrum des schwarzen Korpers.
[8]) Ann. d. Phys. **4**, 277—306, 1901 Strahlungsgesetz des schwarzen Korpers.
[9]) Ibid **38**, 30—42, 1912. Kritisches zur Gesamtstrahlung.
[10]) Deutsch. Phys Ges. **14**, 788—791, 1912. Gesamtstrahlung.
[11]) Ann. d. Phys. **41**, 670—672, 1913. Dispersion von Flußspat.

Paschen, F. und H. Wanner. Berl. Ber. 1899, S. 5—11 Isochromaten.

Pernet, J.: Trav. et Mém du bur int. **1**, 69 S., 1881; **4**, 306 S., 1885. Hg-Thermometer und Fundamentalpunkte

Pernet, J, W Jaeger und E. Gumlich: Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst. **1**, 544 S., 1894, Hg-Thermometer.

Pier, M.: Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 897—903, 1910. Explosionsversuche.

Pirani, M. v.:
1) Deutsch Phys Ges. **12**, 301—348, 1910 Temperatur strahlender Metalle.
2) Ibid. **13**, 19—25, 1911 Optische Temperaturmessung.
3) Ibid. **15**, 826—838, 1913. Lichtfilter.
Pirani, M v und A. R Meyer:
1) Ibid. **13**, 540—551, 1911. Schmelzpunkt von Tantal.
2) Ibid. **14**, 213—222, 1912 Temperatur von Glühfäden.
3) Ibid. **14**, 426—428, 1912 Schmelzpunkt von Wolfram und Molybdan
4) Ibid **14**, 429—430, 1912. Umrechnungstabelle für c_2
Pomplun, W: Zeitschr f Instrkde. **11**, 1—6, 1891. Dampfspannungen
Planck, M.
1) Vorlesungen über Thermodynamik, 3 Aufl Leipzig 1911.
2) Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung Leipzig 1906.
4) Ann. d. Phys **1**, 69—122, 1900. Strahlungstheorie
5) Ibid. **1**, 719—737, 1900. Strahlungstheorie
6) Ibid **4**, 553—566, 1901. Strahlungstheorie.
7) Berl. Ber 1903, S 278—280 Reflexion und Leitvermogen.
8) Deutsch. Phys Ges **13**, 138—148, 1911 Neue Strahlungshypothese.
9) Ibid. **14**, 113—118, 1912 Schwarze Strahlung, Mängel der Theorie
Pringsheim, E
1) Wied. Ann. **45**, 428—459, 1892. Strahlung der Gase.
2) Ibid. **49**, 347—365, 1893. Strahlung der Gase.
3) Phys. Zeitschr. **14**, 129—131, 1913. Luminiszenz.
Pucciant, L., Nuovo Cim. **4**, 31—48, 322—330, 1912 Strahlungskonstante σ zwischen 20 und — 193°.
Ramsay, W. und N Eumorfopoulos Phil. Mag. **41**, 360—367, 1896. Meldometer.
Ramsay, W. und J. Shields. Journ. chem. Soc. **63**, 833—837, 1893. Siede- und Schmelzpunkt von NO.
Ramsay, W. und M W Travers
1) Proc. Roy Soc **61**, 267, 1897. Diffusion von He durch Pt und Pd
2) Zeitschr f phys. Chem. **28**, 241—250, 1899. Eigenschaften von Ar
3) Ibid. **38**, 670, 1901 Dampfdruck von Ar usw.
Ramsay, W. und S. Young:
1) Phil. Mag **20**, 515—531, 1885, **21**, 33—51, 135—141, 1886 Korrespondierende Dampfdrucke.
2) Zeitschr. f. phys Chem **1**, 237—258, 1887. Dampfdrucke
Randall: Phys Rev. **30**, 216—235, 1910. Ausdehnung von Quarzglas.
Rasch, E. Ann. d. Phys. **14**, 193—203, 1904. Photometrische Helligkeit von Pt
Regnault, V. Rél. des expér **2**, 470, 1862. Dampfdrucke.
Reinkober, O. Ann. d. Phys **34**, 343—372, 1911. Thermosäule, Absorption von Quarz usw.
Richards, Th. W und J B. Churchill: Zeitschr f phys. Chem. **26**, 690—698, 1898. Umwandlung von Na_2SO_4.
Richards, Th W und G. L. Kelley. Proc. Am Acad **47**, 169—188, 1911. Umwandlung von Na_2SO_4.
Richards, Th W und R. C. Wells. Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 465—474, 1903. Umwandlung von Na_2SO_4.

Richards, Th W. und F. Wrede Zeitschr. f. phys Chem 61, 313—320, 1907 Umwandlung von Manganchlorid
Roloff, M Zeitschr f phys. Chem. 18, 572—584, 1895. Kryohydrate
Rose-Innes, J
1) Phil. Mag. 2, 130—144, 1901 Thermodynamische Skala
2) Ibid. 15, 301—316, 1908 Thermodynamische Skala
Rothe, R
1) Zeitschr f. Instrkde 22, 14—21, 1902. Kryostat, Thermoelemente
2) Ibid 22, 33—40, 1902. Kryostat, Thermoelemente
3) Ibid 23, 364—369, 1903. S-Siedepunkt
4) Ibid 24, 47—53, 1904 Pentan- und Pt-Thermometer.
Rothe, R, F Hoffmann und W W. Meissner Zeitschr. f Instrkde 27, 187—188, 1907, 28, 176—177, 1908, 29, 184, 1909, 30, 179—180, 1910, 31, 188—189, 1911 Segerkegel.
Royds, T. Phil. Mag 21, 167—172, 1911 Reflexion von Ruß usw
Rubens, H.
1) Zeitschr f Instrkde 18, 65—69 u 137, 1898. Thermosäule
2) Wied Ann 69, 579—588, 1899 Reststrahlen von Flußspath
3) Ann d Phys. 18, 725—738, 1905. Emission des Auerbrenners
4) Ibid. 20, 593—600, 1906 Emission verschiedener Glühstrümpfe
5) Deutsch phys. Ges. 8, 41—47, 1906. Temperatur des Auerstrumpfes.
6) Physik. Zeitschr. 7, 186—189, 1906. Temperatur des Auerstrumpfes.
Rubens, H. und E Aschkinas Wied Ann. 64, 584—601, 1898. Absorption von H_2O und CO_2
Rubens, H. und F. Kurlbaum
1) Berl. Ber. 1900, 929—941. Lange Wellen des schwarzen Körpers
2) Ann. d Phys. 4, 649—666, 1901 Strahlungsgesetz bei Reststrahlen.
Ruff O
1) Chem Ber. 43, 1564—1574, 1910, Zeitschr. f Elektrochem 20, 177—179, 1914. Elektrischer Vakuumofen
2) Forschungsarbeiten Ver deutsch. Ingen, Heft 147, 1914, 31 S. Schmelzpunkt von Oxyden.
Runge, C. Zeitschr. f. Math u. Phys. 42, 205—213, 1897 Reduktion von Spektren.
Sackur, O Jahresber d schles Ges f. vaterl Kultur 1913, 14 S. Quantentheorie.
Schalkwijk Acad des Sciences d'Amsterdam 1901 Gasisothermen
Scheel, K.
1) Wied Ann. 58, 168—170, 1896. Hg-Thermometer und H_2-Skala.
2) Vereinsbl. d Deutsch. Ges. f. Mech. u Opt 1897, S 91—93, 97—100, 105—108. Hg-Thermometer, Zusammenfassend.
3) Ann. d. Phys 9, 837—853, 1902 Fizeausche Methode
4) Deutsch. Phys Ges. 9, 3—23, 1907 Ausdehnung in tiefer Temperatur
5) Ibid 9, 718—721, 1907 Ausdehnung von Quarzglas unter 0°
6) Zeitschr. f Instrkde. 28, 106—107, 1908. Ausdehnung unter 0°
7) Ibid 32, 14—18, 1912. Ausdehnung von Quarzglas zusammenfassend.
Scheel, K. und W. Heuse.
1) Deutsch Phys Ges. 9, 449—459, 1907 Ausdehnung von Pt unter 0°.
2) Zeitschr. f. Instrkde. 30, 45—47, 1910 Geheiztes Hg-Manometer
3) Ann d. Phys 31, 720, 1910 Geheiztes Manometer

4) Ann. d Phys. 33, 291—295, 1910 Hg-Menisken
5) Deutsch Phys. Ges 14, 139—144, 1912 Ausdehnung von Hg und Quarzglas
6) Ann. d Phys 40, 473—492, 1913 Spez Wärme von He usw.
7) Deutsch Phys Ges 16, 1—3, 1914 Ausdehnung von Quarzglas bis —253°.

Schmidt, H Deutsch Phys Ges 11, 87—102, 1909 Strahlung d Bunsenflamme.

Schultze, H
1) Ann. d. Phys. 5, 156, 1901 Darstellung von Ar.
2) Ibid 6, 305, 1901. Reinigung von He

Shakespear, G. A Proc. Roy. Soc. 86, 180—196, 1911. Konstante σ

Siebert, C. Zeitschr f Elektrochem. 10, 158, 1904 Hochgradige Hg-Thermometer aus Quarzglas

Siemens, H v · Ann d Phys. 42, 871—888, 1913. Dampfdrucke.

Sieverts, A und W. Krumbhaar· Zeitschr f. phys. Chem 74, 277—307, 1910 Löslichkeit von Gasen im Cu

Sosmann, R. B.· Am Journ of Sc 30, 1—15, 1910 Thermoelement Pt/PtRh bis 1755°

Spence, R. J.. Astroph Journ 37, 194—197, 1913 Strahlung aus Falten

Stansfield, A Phil Mag 46, 59—82, 1898 Registrierthermoelement.

Stewart, B. Phil. Trans 153, 425—435, 1863 Hg-Schmelzpunkt.

Stewart, G. W Phys Rev. 15, 306—315, 1902. Temperatur von Flammen.

Stock, A. und Friederici Chem Ber 46, 1971, 1913. Schmelzpunkt von Schwefelkohlenstoff

Stock, A. und C Nielsen Ibid 39, 2066—2069, 1906 Dampfdruckthermometer

Stubbs, C. M. Proc. Roy. Soc. 88, 195—205, 1913 Strahlung von Cu und Ag

Stubbs und Prideaux Ibid. 87, 451, 1912. Strahlung von Metallen.

Thiesen, M, L Grunmach, H F. Wiebe, B. Weinstein Metron. Beitr. 3, 38 S., 1881. Hg-Thermometer

Thiesen, M, K Scheel und L Sell Abh d Phys. Techn. Reichsanst. 2, 1—184, 1895. Hg-Thermometer und thermische Ausdehnung.

Thiede, E. und F. Fischer Chem Ber 44, 1711—1717, 1911. Destillation von Zinn im Vakuum.

Timmermans, J.· Bull. de la Soc. chim Belgique 25, 300—327, 1911. Erstarrungspunkte organischer Flüssigkeiten

Travers, M. W.· Experim. Unters. v Gasen. Deutsch v Estreicher Braunschweig 1905

Travers, M W und A G C Gwyer Proc. Roy Soc. 74, 528—538, 1905. Pt- und H_2-Thermometer.

Travers, M. W und A. Jaquerod
1) Zeitschr f phys. Chem 45, 385—415, 1903. Spannungskoeffizient von H_2 und He
2) Ibid. 45, 435—460, 1903. Dampfdruck von H_2

Travers, M. W, G Senter und A. Jaquerod Ibid. 45, 416—434, 1903 Dampfdruck von O_2

Ulianine, W v Wied Ann. 62, 528—542, 1897. Lamberts Gesetz und Polarisation bei Reflexion

Valentiner, S
1) Ann. d. Phys 31, 275—311, 1910. Gesamtstrahlung
2) Ibid 39, 489—492, 1912 Konstante σ
3) Ibid 41, 1056—1058, 1913. Konstante σ
Valentiner, S und R Schmidt Ann d. Phys 18, 187—197, 1905 Darstellung von Ne usw
Villard, P · Ann. chim phys 10, 387—396, 1897 Dampfdrucke
Violle, J Compt rend. 89, 702—703, 1879. Schmelzpunkt und spezifische Warme
Wadsworth Phil. Mag 38, 337, 1894 Prisma
Wagner, E Ann d Phys 27, 955—1001, 1908 Thermokraft und Druck.
Waggener, W. J Verh d Deutsch Phys Ges 14, 78—83, 1895 Temperatur von Flammen
Wahl, W . Zeitschr. f. phys. Chem. 84, 112—122, 1913 Fester O_2 und H_2.
Waidner, C W. und G K Burgess
1) Bull. Bur of Stand 1, 109—124, 1904 Temperatur des Lichtbogens.
2) Ibid 2, 319—329, 1907. Temperatur von Gluhlampen.
3) Ibid 3, 163—208, 1907 Strahlung und Schmelzpunkt von Pt und Pd.
4) Ibid 6, 149—230, 1910 Pt-Thermometer in hoher Temperatur
5) Ibid. 7, 3—11, 1910 Temperaturskala 100—500°.
Walker, G M. Proc. Roy Soc. 89, 373, 1914. Strahlungsformel
Wanner, H
1) Phys Zeitschr 1, 226—228, 1900, und 3, 112—114, 1902 Pyrometer
2) Ann d. Phys 2, 141—157, 1900 Photometrie schwarzer Korper.
3) Journ. f Gasbel 50, 1005, 1907 Pyrometer fur schwache Strahler.
Warburg, E. und G. Leithäuser Zeitschr f Instrkde. 30, 120, 1910. Schwarzer Körper
Warburg, E., G. Leithäuser und E Johansen Ann. d Phys 24, 25—42, 1907 Vakuumbolometer.
Warburg, E , G. Leithäuser, E. Hupka und C Muller. Ibid 40, 609—634, 1913. Konstante c_2.
Wartenberg, H. v ·
1) Deutsch. Phys Ges. 8, 97—103, 1906. Temperatur aus chemischem Gleichgewicht berechnet.
2) Chem. Ber. 40, 3287—3291, 1907 Schmelzpunkt von Wo.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 866—872, 1909. Schmelzpunkt von Thorium
4) Deutsch. Phys. Ges. 12, 121, 1910 Temperatur blanker Strahler.
5) Zeitschr f. angew. Chem 24, 2243, 1911 Schmelzpunkt von Wo
Wehnelt, A.. Ann d Phys. 14, 457, 1904. Starke Strome durch Entladungsröhren
Wehnelt, A. und Ch Miculescu. Deutsch. Phys Ges 14, 1032—1034, 1912 Verdampfung von Metallen.
Westphal, W.
1) Deutsch. Phys. Ges. 14, 987—1012, 1912 Konstante σ.
2) Ibid. 15, 897—902, 1913 Konstante σ.
White, W. P.:
1) Phys Zeitschr. 8, 325—338, 1907. Konstanz von Thermoelementen
2) Amer. Journ of Sc. 28, 453—489, 1909 Methode der Schmelzpunktsbestimmung.
3) Phys. Rev 31, 135—158, 1910. Thermoelement Cu/Konst

White, W. P., H. C. Dickinson und E. F. Mueller: Phys. Rev. **31**, 159—164, 1910. Thermoelement Cu/Konst.

Wick, F. G.: Ibid. **25**, 382—390, 1907. Thermoelement Cu/Konst. bis —190°.

Wiebe, H. F.

1) Zeitschr. f. Instrkde. **21**, 350—356, 1901. Skalenkorr. und Einschlußthermometer.

2) Ibid. **30**, 245—254, 1910. Kompensationsthermometer.

3) Deutsch. Mech.-Ztg. 1912, S. 21—23 und 33—40. Grenze hochgradiger Hg-Thermometer.

Wiebe, H. F. und G. Moeller: Zeitschr. f. Instrkde. **28**, 137—139, 1908. Ausdehnung von Skalengläsern.

Wien, W.

1) Berl. Ber. 1893, S. 55—62. Strahlungsgesetz.

2) Wied. Ann. **58**, 662—669, 1896. Strahlungsgesetz.

3) Berl. Ber. 1913, S. 184—200. Elektrische Leitung, Theorie.

Wien, W. und O. Lummer: Wied. Ann. **56**, 451—456, 1895. Der schwarze Körper.

Zeleny, J. u. A.: Phys. Zeitschr. **7**, 716—719, 1906. Dampfdruck von CO_2.

Zsigmondy, R.: Zeitschr. f. Instrkde. **21**, 97—101, 1901. Lichtfilter.

Sachregister.